

**Synthese und Charakterisierung von Protonenaustauschmembranen
durch strahlungsinduziertes Pfropfen auf Basis von Sulfon-,
Phosphor- und Phosphonsäure**

Dissertation

Zu Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Magdaly Böhme
aus Bogotá
Kolumbien

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
Der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
17.06.05

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Frau Prof. Schmidt am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit von Januar 2001 bis Dezember 2004 angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission:

Herr Prof. Dr. Schade

Hauptberichterstatte:

Frau Prof. Dr. Schmidt

Berichterstatte:

Herr Prof. Dr. Brockner

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Frau Prof. Dr. G. Schmidt für die Überlassung des interessanten Themas, für die wissenschaftliche Betreuung während der Durchführung meiner Arbeit sowie für ihre Diskussionsbereitschaft bedanken.

Herrn Prof. Dr. Brockner danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. G. Heinrich (Institut für Polymerforschung Dresden) danke ich für die Möglichkeit zur Bestrahlung der Folien sowie Herrn Prof. Dr. Borchardt (Institut für Metallurgie, TU Clausthal) für die Unterstützung bei den Impedanzmessungen.

Mein besonderer Dank gilt allen ehemaligen und jetzigen Kollegen des Institutes für Technische Chemie für das stets sehr gute Arbeitsklima und die freundliche Unterstützung. Speziell möchte ich mich bei Herrn W. Bischof für die Anfertigung der Elementaranalysen, bei W. Mootz für die Unterstützung bei technischen Problemen, bei Herrn Dr. M. Drache für die Organisation und Durchführung der Folienbestrahlung und bei Frau U. Köcher für die DSC - Messungen bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dipl. Chem. C. Schmidt, Herrn MSc M. Elbahri und Frau Dr. W. Becker für ihr Interesse an meiner Arbeit und für die gute Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Andres Cabrera, Herrn MSc. Meiser Valencia und Herrn Dipl.-Ing. B. Villalobos danke ich für ihre Unterstützung und Freundschaft.

Meiner Familie, insbesondere meinen Bruder Luis Sebastian Pacheco, danke ich sehr herzlich für ihre Geduld und die stete Unterstützung.

Besonderer Dank gilt meinem Mann Herrn Dr. K. Böhme für sein Interesse an der Arbeit, für die zahlreichen konstruktiven Diskussionen und für das Korrekturlesen.

I. Inhaltsverzeichnis

II. Abkürzungsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabestellung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Funktionsweise einer Brennstoffzelle	3
2.2	Aktuelle Membranen und alternative Systeme	5
2.3	Strahlungsinduzierte radikalische Polymerisation	12
2.4	Strahlungsinduzierte Pffropfpolymerisationen auf Folien	16
3	Experimenteller Teil	24
3.1	Membranherstellung	24
3.1.1	Bestrahlung	24
3.1.2	Pffropfpolymerisation	24
3.1.3	Funktionalisierung der gepfropften Membranen	25
3.2	Membrancharakterisierung	26
3.2.1	Analytik des Pffropfpolymeren	26
3.3	Zur Auswertung verwendete Größen	28
3.3.1	Pffropfpolymerisation	28
3.3.2	Funktionalisierung der gepfropften Membranen	29
3.3.3	Analytik der gepfropften Membranen	30
3.4	Verwendete Substanzen	33
3.4.1	Grundgerüste	33
3.4.2	Chemikalien	33
4	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse	38
4.1	Synthesestrategie	38
4.2	Pffropfpolymerisationen sulfonierter Methacrylate	39
4.2.1	Pffropfcopolymerisation von 2-SEM/ MMA	40
4.2.2	Pffropfcopolymerisation von 3-SPM	43
4.3	Polymeranaloge Umsetzungen mit Taurin und 3-Sulfopropylalkohol	47
4.3.1	Pffropfcopolymerisation von ASCI/ S	49
4.3.2	Pffropfcopolymerisation von ASCI/ MMA	51
4.3.3	Pffropfcopolymerisation von ASCI/ NVP	52
4.3.4	Pffropfcopolymerisation von MSA/ S	53
4.3.5	Pffropfcopolymerisation von MSA/ MMA	54
4.3.6	Sulfonierungsreaktion	55
4.4	Polymeranaloge Umsetzungen mit Sulfobenzoesäureanhydrid	58
4.4.1	Pffropfpolymerisation von NVF und nachfolgende Hydrolyse	59
4.4.2	Pffropfpolymerisation von VAc und nachfolgende Hydrolyse	61
4.4.3	Pffropfpolymerisation von HEMA	63
4.4.4	Pffropfpolymerisation von HEA	65
4.4.5	Sulfonierungsreaktion mit SBA	66

4.5	Polymeranaloge Umsetzungen mit NaHSO ₃ , H ₃ PO ₄ und POCl ₃	68
4.5.1	Pfropfpolymerisation von GMA	68
4.5.2	Einfluss von Comonomeren auf die Pfropfung von GMA	73
4.5.2.1	Einfluss von Vernetzern	73
4.5.2.2	Einfluss von ausgewählten Comonomeren	78
4.5.3	Sulfonierungs und Phosphorylierungsreaktion	84
4.5.3.1	Sulfonierungsreaktion	84
4.5.3.2	Phosphorylierungsreaktion	86
4.5.3.3	Sulfonierung und Phosphorylierung vernetzter Membranen	88
4.5.3.4	Einfluss von Comonomeren	90
4.6	Polymeranaloge Umsetzungen mit Triethylphosphit	92
4.6.1	Pfropfpolymerisation von VBC und VBC/AN	94
4.6.2	Umsetzung von gepfropften PHEMA zu PCEMA	95
4.6.3	Phosphonierungsreaktion nach Arbuzov	96
4.7	Physikalisch- chemische Eigenschaften der Membranen	99
4.7.1	Quellverhalten	99
4.7.2	Oxidationsstabilität	109
4.7.3	Leitfähigkeiten	115
4.7.4	Vergleich der hergestellten Membranen mit Nafion [®]	117
5	Zusammenfassung	120
6	Literaturverzeichnis	123
7	Anhang	127

II Abkürzungsverzeichnis

2-SEM	2-Sulfoethylmethacrylat
3-SPA	3-Sulfopropylalkohol
3-SPM	3-Sulfopropylmethacrylat
Abb	Abbildung
AES	2-Acrylamido-1-ethansulfonsäure
AFC	Alkalische Brennstoffzelle
AMPS	2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure
AN	Acrylnitril
ASCl	Acrylsäurechlorid
D	Strahlendosis
d.o.g	Pfropfgrad
DAM	Diallylmalimat
DMFC	Direktmethanolbrennstozellen
DVB	Divinylbenzol
DVTDS	Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan
Ea	Elementaranalyse
EMA	Ethylmethacrylat
ESR	Elektronenspinresonanz
ETFE	Poly(tetrafluoroethylen- <i>alt</i> -ethylen)
FEP	Poly(tetra-fluoroethylen- <i>co</i> -hexafluoropropylen)
<i>g</i>	Gepfropft (graft)
GMA	Glycidylmethacrylat
h	Stunde
HEA	2-Hydroxyethylacrylat
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
IEC	Ionenaustauschkapazität
k_a	Geschwindigkeitskonstanten des Abbruchs
k_d	Geschwindigkeitskonstante der Radikalbildungsreaktion
k_{st}	Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion
k_w	Wachstumsgeschwindigkeitskonstante
M	Monomer
MBAA	N,N'-Methylen-bis-(acrylamid)
MCFC	Schmelzkarbonatbrennstoffzellen

MEA	Membran-Elektroden-Anordnung
MMA	Methylmethacrylat
MPTMS	3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat
MSA	Maleinsäureanhydrid
NVF	N-Vinylformamid
N-VI	N-Vinylimidazol
NVP	Vinylpyrrolidone
NVPy	N-Vinylpyridin
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle
PBI	Polybenzimidazol
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetherketon
PEMFC	Polymerelektrolytbrennstoffzellen
PES	Polyethersulfon
PGMA	Polyglycidylmethacrylat
PGMAS	Polyglycidylmethacrylat sulfoniert
PP	Polypropylen
PPQ	Polyphenylquinoxalin
PS	Polystyrol
PVAc	Polyvinylacetat
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVOH	Polyvinylalkohol
S	Styrol
SBA	Sulfobenzoeanhydrid
SEBS	Styrolethylenbutylenstyrol
SOFC	Festoxid-Brennstoff-zellen
SSS	Styrolsulfonsäure
t	Zeit
TEGDA	Tetra (ethylenglykol) diacrylat
T _g	Glasübergangstemperatur
v _a	Abbruchgeschwindigkeit
VAc	Vinylacetat
VBC	Vinylbenzylchlorid
v _{st}	Geschwindigkeit der Startreaktion

v_w	Wachstumsgeschwindigkeit
λ	Mol Wasser pro mol Säuregruppe
σ	Spezifische Leitfähigkeit

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Durch die Verknappung von fossilen Energieressourcen sowie den Anstieg der Kohlenstoffdioxid - Konzentration in der Atmosphäre stieg das Interesse an effizienteren und schadstoffärmeren Energieumwandlern in den letzten Jahren. Dem Verbrauch von Primärenergie sowie der Reduzierung von Emissionen wird zunehmende Aufmerksamkeit gewidmet. Eine der großen Herausforderungen der heutigen Zeit stellt die Entwicklung einer umweltfreundlichen Technologie zur zukünftigen Energieversorgung dar.

Aufgrund eines hohen elektrischen Wirkungsgrades, bedingt durch die direkte Umwandlung von chemischer Energie eines Brennstoffes (Methan oder Wasserstoff) in elektrische Energie, sind Brennstoffzellen als hoch effizienter Ersatz für konventionelle Energiewandler von hohem Interesse. Die bei herkömmlichen Techniken notwendige Zwischenumwandlung in thermische und mechanische Energie entfällt. Auch der Ausstoß von umweltschädlichen Abgasen, wie Stick- und Schwefeloxide, lässt sich deutlich verringern bzw. komplett vermeiden. Neben Wasser werden keine weiteren Emissionen gebildet.

Die Einsatzgebiete von Brennstoffzellen reichen von portablen Geräten z.B. Laptops, über mobile Anwendungen z.B. in Pkws, bis hin zu stationären Anwendungen.

Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEMFC) basieren auf einer Polymermembranen, die gleichzeitig als Elektrolyt und als Trennungsbarriere zwischen beiden Halbzellen wirkt. Diese Art der Brennstoffzellen gelten angesichts der hohen Leistungsdichte bei niedrigen Betriebstemperaturen als aussichtsreichste Variante für die Nutzung im mobilen Bereich.

Für einen konkurrenzfähigen Einsatz dieser Technologie müssen trotz der guten Voraussetzungen noch einige Hindernisse überwunden werden. Zu diesen gehören z.B. die Verbesserung der chemischen und mechanischen Stabilitäten sowie des Permeabilitätsverhaltens der Membranen.

Die strahlungsinduzierte Pfpfopolymerisation bietet sich dabei als attraktive Möglichkeit zur Synthese von geeigneten Membranen für den Einsatz in PEMFC an. Mit Hilfe dieser Methode können die chemischen und physikalischen Eigenschaften von polymeren Grundgerüsten gezielt modifiziert und die Materialien auf die speziellen Anforderungen angepasst werden.

Literaturbekannt und ausführlich untersucht sind hierzu Pfpfopolymerisationen von Styrol auf fluorierte Folien, wie Poly(tetrafluoroethylen-*alt*-ethylen) (ETFE), Poly(tetra-fluoroethylen-*co*-hexafluoropropylen) (FEP) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) [4-5]. Durch anschließende Sulfonierung der gepfropften Styroleinheiten sind

Protonenaustauschmembranen zugänglich. Die Vorteile liegen im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Membranen wie Nafion[®] 117 in den hohen Austauschkapazitäten ($> 2,0 \text{ meq/g}$) [4-5], in den hohen Leitfähigkeiten ($\sigma(90^\circ\text{C}) > 0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [6,14] und in den geringen Herstellungskosten. Demgegenüber stehen eine ungenügende Stabilität gegen Oxidations- und Reduktionsmittel sowie eine starke Quellung in Wasser.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Synthese von neuartigen Polymerelektrolytmembranen mit Hilfe von strahlungsinduzierten Pfropfpolymerisation und in der Bewertung des Einflusses unterschiedlicher Syntheseparameter auf die Leistungsfähigkeit der Materialien.

Durch die Entwicklung und Optimierung alternativer Synthesewege sollten Membranen mit unterschiedlichen chemischen Strukturen und Protonenaustauschergruppen hergestellt werden, die eine verbesserte Oxidationsstabilität sowie ein vermindertes Quellvermögen in Wasser unter Erhalt der elektrochemischen Eigenschaften zeigen.

Ein weiteres Ziel, besteht in der Beurteilung der Eignung von nicht fluorierten Grundgerüsten, wie Polypropylen (PP), zur Synthese von Polymerelektrolytmembranen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Funktionsweise einer Brennstoffzelle

Das Funktionsprinzip von Brennstoffzellen besteht in der Umwandlung von chemischer Energie, die in Brennstoffen gespeichert ist, in elektrische Energie.

Brennstoffzellen sind offene Systeme, in denen der Energiespeicher nicht im Zellenraum integriert ist, sondern fortlaufend in Form von den Brennstoff nachgeliefert wird. Als Brennstoffe kommen im einfachsten Fall Wasserstoff und Luft (Sauerstoff) zur Anwendung.

Die Funktionsweise einer Wasserstoff / Sauerstoff-PEM-Brennstoffzelle ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Eine Brennstoffzelle besteht generell aus zwei porösen Elektroden und einem Elektrolyten [8], der zudem beide Halbzellen räumlich und elektronisch trennt. An der Anode entstehen Protonen durch katalysierte Oxidation von Wasserstoff, bei der die entsprechende Elektronen freigesetzt werden. An der Kathode findet die Reduktion des Sauerstoffs zu Wasser statt. Das zwischen beiden Elektroden erzeugte Potenzial, lässt sich über einen äußeren Stromkreis in elektrische Energie umwandeln [9].

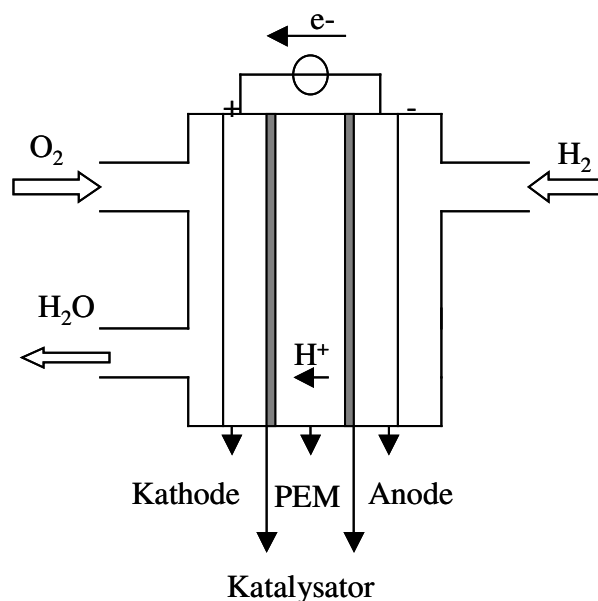


Abb. 2-1: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Wasserstoff / Sauerstoff-PEM- Brennstoffzelle

Brennstoffzellen werden nach Art des Elektrolyten unterteilt. Neben einigen speziellen Typen haben sich alkalische Brennstoffzellen (AFC), phosphorsaure Brennstoffzellen (PAFC), Brennstoffzellen mit protonenaustauschenden Membranen (PEMFC),

Schmelzkarbonatbrennstoffzellen (MCFC) sowie keramische Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) durchgesetzt.

In PEM - Brennstoffzellen (PEMFC) wird als Elektrolyt eine 50 – 200 µm dicke Polymermembran verwendet, welche beispielsweise aus einem fluorhaltigen Polymermaterial mit integrierten Sulfonsäuregruppen (SO_3H) bestehen kann. Nimmt diese Polymermembran Wasser auf, werden die Protonen der Säuregruppen dissoziiert und solvatisiert. Durch die Beweglichkeit der solvatisierten Protonen wird die Membran leitfähig. Aus diesem Grund muss die Polymermembran im Betriebszustand ständig feucht gehalten werden.

Der Protonentransport innerhalb einer gequollenen und hydratisierten Membran ist vergleichbar mit dem Protonentransfer in Wasser [10]. Folglich ist der Wassergehalt innerhalb einer PEMFC ein entscheidender Faktor für die Langzeitleistung. Durch die elektroosmotische Wassermittführung bei der Protonenwanderung von der Anode zur Kathode kommt es innerhalb der Membran zu einer Wasserbewegung, welche zu einer Gradientenbildung führt. Aufgrund dessen findet eine Rückdiffusion von Wasser von der Kathodenseite zur Anodenseite statt. Für eine gute Betriebsleistung ist ein Wassergehalt von 30 – 60 Gew.-% in der Membran wünschenswert.

Zwischen der Membran und den Elektroden ist auf beiden Seiten ein Katalysator aufgebracht. Als Katalysatoren dienen fein verteilte Edelmetalle, die sich auf der Oberfläche einer Kohlematrix befinden. Zur Anwendung kommen zumeist Pt auf der Kathodenseite und Pt/Ru auf der Anodenseite. Die Membran inklusive der Elektroden wird als EME (Elektrode-Membran-Einheit), MEA (membrane electrode assembly) oder CCM (catalyst coated membrane) bezeichnet. Die Arbeitstemperatur einer PEMFC liegt bei 60 – 90 °C.

Um einen zuverlässigen Betrieb der Zelle zu gewährleisten, muss eine Polymerelektrolytmembran eine Reihe von Anforderungen erfüllen. Diese sind abhängig von den Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle [4]:

- ausreichende elektrochemische und mechanische Langzeitstabilität
- hohe Protonenleitfähigkeit ($> 0,1 \text{ S/cm}$)
- geringe Permeationsrate des Brennstoffs durch die Membran
- niedriger Preis ($< \text{US\$ } 35/\text{m}^2$)
- Stabilität bei Betriebstemperatur

Besonders bei Membranen für den Einsatz in Direktmethanolbrennstoffzellen (DMFC) ist es wichtig, eine möglichst geringe Methanolpermeation zu gewährleisten. In DMFC

fungiert ein wässrige Methanollösung als Protonenquelle. Kommt es zu einer Diffusion von Methanol von der Anodenseite durch die Membran, wird das Methanol an der Kathode zersetzt und vermindert die Leistung der Zelle [5].

Die DMFC basieren auf einer vergleichbaren Konstruktion wie PEMFC. Als Vorteile gelten, dass der Brennstoff einfach zu speichern und zu transportieren ist. Die DMFC und PEMFC werden für den Einsatz im mobilen Bereich z.B. für PKW's, Laptops und Handys entwickelt [8].

2.2 Aktuelle Membranen und alternative Systeme

Perfluorierte Membranen

Aktuell marktbeherrschend sind die perfluorierten Membranen der Firmen DuPont (Nafion[®]) und Dow[®]. Beide bestehen aus einem hydrophoben Polymerrückgrat und Seitenketten, die am Ende eine Sulfonsäuregruppe tragen, und besitzen somit die Struktur von Kammpolymeren (siehe Abbildung 2-2).

Die Synthese von Nafion[®] erfolgt durch die Copolymerisation von einem perfluorierten Vinylether mit einem Tetrafluoroethylen.

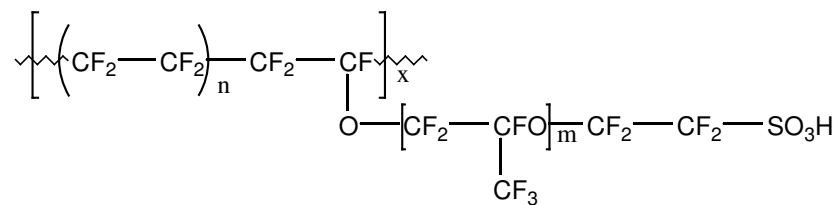


Abb. 2-2: Chemische Struktur von Nafion[®], $n = 6 - 13$, $x > 1000$, $m = 2-3$

Die Struktur von Nafion[®] wird als ein Cluster-Netzwerk beschrieben, welches sich in folgende drei Bereiche teilen lässt [13]:

- eine hydrophobe, organische, fluorierte Matrix
- ein ionisches Cluster, welches die Sulfonsäuregruppen, ein Gegenion und Wasser enthält
- ein Bereich mit Kanalstruktur, der die ionischen Blöcke verbindet

Die Eigenschaften von Nafion[®], insbesondere die Leitfähigkeit ($\sigma = 0,05\text{S/cm}$) [13, 14], das Wassermanagement [15] sowie die Stabilität bei hohen Temperaturen [16, 17] wurden bisher sehr gut untersucht.

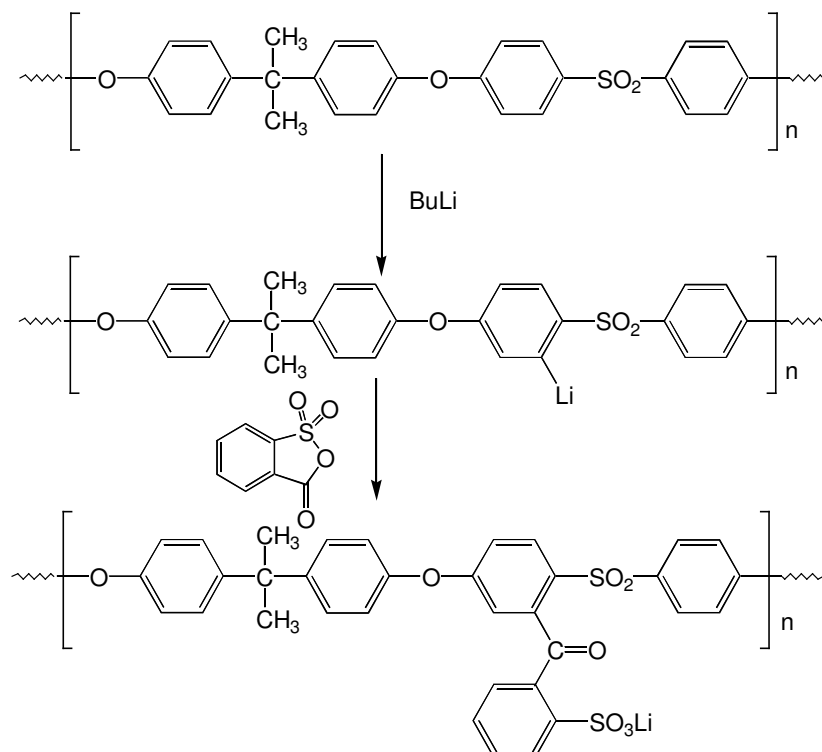
Da die Protonenleitfähigkeit von Nafion[®] sehr stark vom Wassergehalt in der Membran abhängt, wird die obere Betriebstemperaturgrenze durch die physikalischen Eigenschaften des Wassers bestimmt.

Eine Steigerung der Leistungsfähigkeit konnte durch das Aufbringen von Nafion[®] auf eine inerte Teflon-Matrix, z.B. auf Goretex[®]-Membranen [18], oder durch die Zugabe von anorganischen Additiven zu Nafion[®]-Grundgerüsten erreicht werden [19].

Deutliche Nachteile für den Einsatz von Nafion[®] in großen Mengen sind in dem sehr hohem Preis und der schwierigen Entsorgung von fluorierten Materialien zu sehen.

Membranen auf Basis von Arylhauptkettenpolymeren

Polymere auf Basis von Monomeren mit Arylstruktur besitzen sehr hohe chemische und mechanische Stabilitäten. Aus einer ganzen Reihe solcher Polymere z.B. Polyethersulfon (PES) [20], Polyetherketon (PEEK) [21], Polyphenylquinoxalin (PPQ) [21], Polybenzimidazol (PBI) und Polyimiden (PI) [19], wurden eine große Anzahl von sulfonierten Membranen hergestellt. Die Sulfonierung ist dabei der entscheidende Schritt und verläuft häufig über eine kontrollierte elektrophile Substitution am Aromatenring durch Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid. Auch komplexere Sulfonierungswege wurden untersucht z.B. die Reaktion von Polysulfon mit Butyllithium gefolgt von einer Umsetzung mit Schwefelelektrophilen (SO₂) [16-17] oder die Reaktion von Sulfobenzoesäureanhydrid mit lithiierten Polysulfonen (siehe Schema 2-1) [18].



Schema 2-1: Sulfonierung von PSU mit Sulfobenzoesäureanhydride

Durch eine direkte Homo- bzw. Copolymerisation bereits sulfonierter Monomere können die Nachteile von nachträglichen Sulfonierungen überbrückt werden [12]. Allerdings kommt es dabei mit steigender Anzahl an Sulfonsäuregruppen zu einer Zunahme der Quellung und einer Verringerung der mechanischen Stabilität.

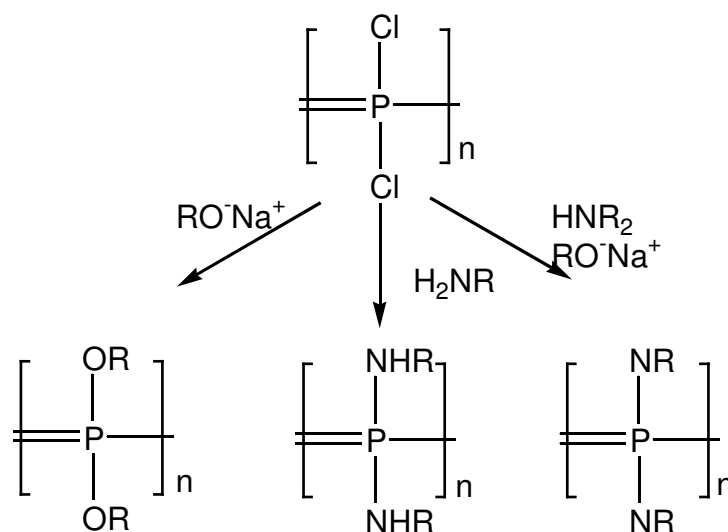
Durch die Bildung von kovalenten Bindungen z.B. durch Sulfonamid Vernetzungsbrücken [20, 23] oder durch ionische Vernetzung z.B. durch Säure-Base Ionomerblends [23], wurde versucht die Quellung zu vermindern und die Methanolpermeation zu senken, ohne die protonenleitfähigen Eigenschaften zu verschlechtern.

Die Leitfähigkeit dieser Materialien ist abhängig von der Dichte an Sulfonsäuregruppen sowie vom Wassergehalt und liegt für Polysulfone bzw. Polyphenylquinoxaline im Bereich von $1,8 \cdot 10^{-4}$ S/cm bzw. $2,9 \cdot 10^{-3}$ S/cm und damit unter der von perfluorierten Varianten. In Gegensatz dazu besitzen sulfonierte Polyimide ($\sigma = 0,16$ S/cm) vergleichbare Leitfähigkeiten wie Nafion[®] [23].

Membranen auf Basis von Polyphosphazen

Polyphosphazene sind chemisch und thermisch stabile Materialien. Sie bestehen aus einer anorganischen Hauptkette, die aus Phosphor- und Stickstoffatomen aufgebaut ist [26].

Polydichlorphosphazene besitzen eine große synthetische Bedeutung, weil sich durch die nukleophile Substitution der Chloratome durch verschiedene geeignete organische Reagenzien die Möglichkeit bietet, eine breite Palette an Strukturen mit unterschiedlichsten Eigenschaften zu erzeugen (siehe Schema 2-2) [27].



Schema 2-2: Modifizierung von Polydichlorphosphazen [27]

Von diesen Materialien haben sich Derivate von Polyphosphazenen, deren Protonenaustausch auf Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren beruht, für den Einsatz in Brennstoffzellen als geeignet erwiesen.

Besonders phosphonierte Polyaryloxyphosphazene sind als vielversprechende Materialien aufgrund der reduzierten Methanolpermeation im Vergleich zu Nafion[®] anzusehen. Die weitere Entwicklung und Nutzung dieser Membranen ist abhängig davon wie gut es gelingt, die mangelnde mechanische Stabilität von Polyphosphazenen zu verbessern.

Membranen auf Basis von Styrolderivaten

Eine weitere Alternative zu den bereits vorgestellten Materialien für die Herstellung von Membranen stellen polystyrolartige Polymere dar, die auf eine einfache Art und Weise zu modifizieren sind.

Aktuell sind als kommerzielle Membranen auf Basis polystyrolartigen Polymeren das BAM von Ballard et al. sowie das sulfonierte Styrolethylenbutylenstyrol (SEBS) von Dais Analytic's Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen.

Die BAM's-Membranen basieren auf sulfonierten bzw. substituierten α,β,β -Trifluorstyrol [8]. Durch die Fluorierung der Grundgerüste zeigen diese Membranen in Brennstoffzellentests bessere Ergebnisse als Nafion[®], sind jedoch in der Herstellung zu teuer.

Im Gegensatz dazu liegen die Herstellungskosten für Dais Analytic's-Membranen unter denen von Nafion[®]. Aufgrund des Kohlenstoffgrundgerüsts sind diese in oxidativer Umgebung sehr instabil.

Einen anderen Bereich in der Entwicklung geeigneter Membranen stellt die Synthese durch strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation von reaktiven Monomeren auf stabile perfluorierte bzw. teilfluorierte Grundgerüste (FEP [28 - 31], ETFE [32], PVDF [33]) dar.

Das Pfropfpolymer besteht zumeist aus sulfoniertem Polystyrol und ist durch die Arbeit von unterschiedlichen Forschungsgruppen umfassend charakterisiert. Dieser Membrantyp wurde im Rahmen dieser Arbeit ausführlich untersucht.

Protonenleitfähige Austauscherguppen

Als Polymerelektrolyte werden in Brennstoffzellen hauptsächlich Kationenaustauscher verwendet. Die Protonenleitfähigkeit einer Vielzahl von Polymerelektrolytmembranen basiert auf der Anwesenheit von Sulfonsäuregruppen. Diese sind sehr starke Säuren ($pK \sim 1$). Sulfonierte Membranen weisen in Anwesenheit von Wasser sehr hohe

Leitfähigkeiten auf. Ein Nachteil der hohen Acidität der Sulfonsäuregruppen ist darin zu sehen, dass bei hohen Temperaturen die Polymerhauptkette durch die eigenen Säuregruppen angegriffen wird.

Um die Betriebstemperatur in der Brennstoffzellen zu erhöhen, wurden schwächere Säuren als Protonenaustauscher verwendet. Horsfall et al. [34] untersuchten das Verhalten von Membranen auf Basis von Polyacrylsäure unter den Bedingungen in Brennstoffzellen und fanden, dass diese im Vergleich zu sulfonierten Membranen eine niedrigere Leistung besaßen.

Cho et al. beschäftigten sich mit den elektrochemischen Eigenschaften von Membranen, deren Leitfähigkeit auf der Anwesenheit von Phosphatgruppen beruht (siehe Abbildung 2-3). Diese Materialien besitzen einen geringeren elektrischen Widerstand als vergleichbare sulfonierte Membranen [35].

Ebenfalls von großem Interesse sind Polyelektrolyte, bei denen die Phosphoratome kovalent mit Kohlenstoffatomen verbunden sind (siehe Abbildung 2-3). Aufgrund der hohen chemischen und thermischen Stabilität sind diese Membranen für den Einsatz bei Temperaturen über 100 °C geeignet. Jedoch ist die Entwicklung dieser Membranen durch die komplexe Synthese eingeschränkt. In der Literatur sind die Synthesen für Perfluorphosphonsäure [36, 37], phosphonierte Polyetherketone PEEK [38] und phosphonierte Aryloxyphosphazene [27, 39] beschrieben.

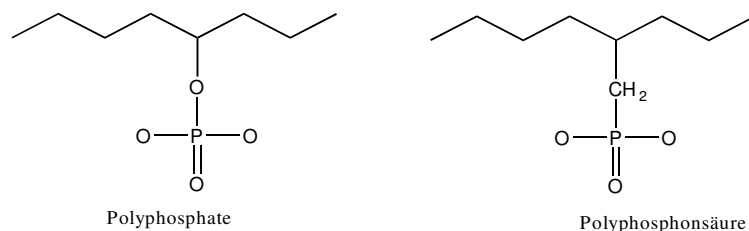


Abb. 2-3: Phosphor und Phosphonsäuregruppen

Untersuchungen von Cabasso et al. [40] zur Leistung von phosphonierten Membranen unter den Einsatzbedingungen in Brennstoffzellen ergaben, dass die Leistung der Membranen mit steigender Temperatur zunimmt.

Tabelle 2-1 gibt einen Überblick über die elektrischen Eigenschaften von perfluorierten Membranen, die unterschiedliche Austauschergruppen tragen.

Tab. 2-1: *Eigenschaften von perfluorierten Kationenaustauscher-Membranen in 1N HCl [36]*

Kationische Austauschergruppe	Ionenaustauschkapazität (meq/g)	Leitfähigkeit (Ω/cm)
Phosphonsäure	1,44	$3,5 \cdot 10^{-3}$
	1,95	$2,7 \cdot 10^{-3}$
	2,05	$7,0 \cdot 10^{-2}$
Carbonsäure	1,44	$3,4 \cdot 10^{-5}$
Sulfonsäure	0,91	$9,0 \cdot 10^{-2}$

Die Nutzung von Anionenaustauschern zur Leitung von OH^- Gruppen ist ebenfalls vorstellbar. Es besteht der Vorteil, dass die Methanolpermeation von der Anode zu Kathode geringer ist, da die elektroosmotische Wassermittführung im Gegenstrom zur Methanoldiffusion geschieht. Slade et al. [41, 42] synthetisierten Anionenaustauscher-membranen auf Basis von gepfropftem und nachträglich aminierte FEP-g-VBC. Diese Materialien besitzen eine sehr gute thermische Langzeitstabilität und Leitfähigkeiten zwischen 0,01-0,02 S/cm. Die chemische Stabilität unter Einsatzbedingungen wird gegenwärtig noch untersucht.

Wasserfreie protonenleitende Membranen

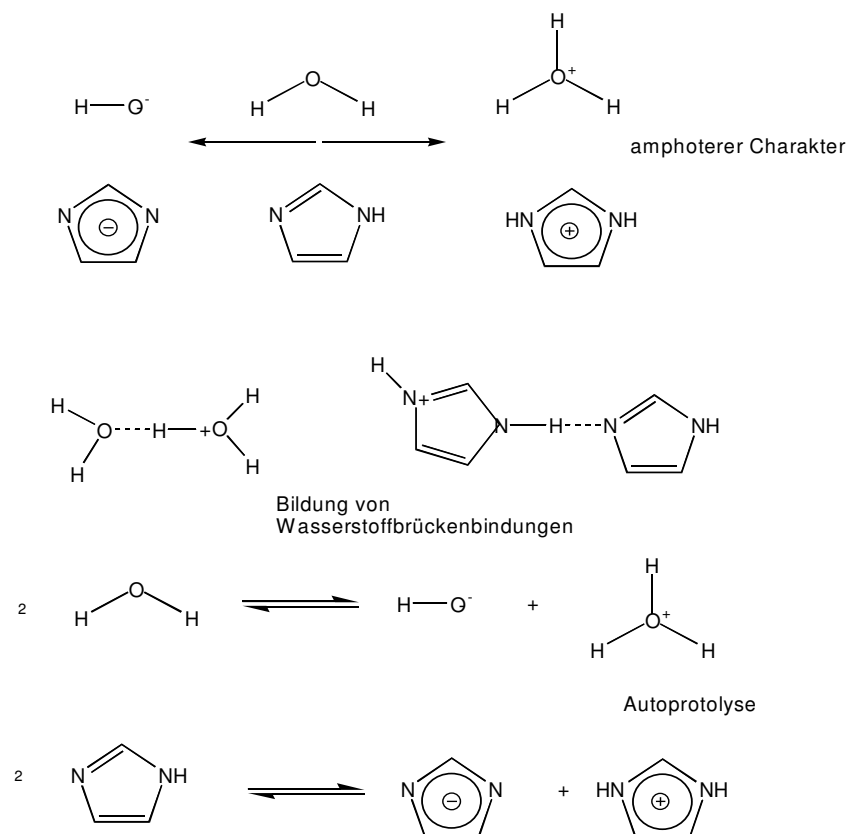
Alle bisher vorgestellten Membranen können durch die starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Wassergehalt nur sehr schwer bei Betriebstemperaturen über 100 °C eingesetzt werden. Ziel einer Reihe von Untersuchungen ist somit die Synthese von wasserfreien Polymerelektrolytsystemen. Wasserfreie protonenleitende Membranen im idealen Sinn sind Materialien, die ohne eine wässrige Phase protonenleitend sind.

Generell ergeben sich zwei Entwicklungsrichtungen zur Erzeugung solcher Protonenleiter.

Einerseits kann das Wasser durch andere Flüssigkeiten ersetzt werden, die in der Lage sind, bei hohen Temperaturen Protonen zu leiten. Eine Vielzahl von Arbeiten beinhaltet die Synthese durch Imprägnieren von basischen Polymeren mit starken Oxosäuren, wie z.B. Phosphorsäure. Die Protonenleitung findet bei diesen Systemen in der niedermolekularen Phosphorsäurephase statt. Unterschiedliche solcher Polymer-Säure-Blends sind literaturbekannt, z.B. Polyethylenimin (PEI)- H_3PO_4 -Blends [43, 44] oder Polyamide- H_3PO_4 -Blends [45]. Als sehr interessant gelten Blends aus Polybenzimidazol (PBI)- H_3PO_4 . PBI ist im Vergleich zu Nafion® ein preisgünstiges

Polymer mit einer hohen Stabilität gegen thermische Beanspruchung und oxidative Umgebungsmedien. Im Testbetrieb in einer DMFC wurden mit Membranen dieses Typs Leitfähigkeiten von 0,01 - 0,04 S/cm über einen Temperaturbereich von 130 – 200 °C erhalten [46]. Versuche zur Langzeitstabilität dieser Materialien stehen derzeit noch aus. Auch die Methanoldurchlässigkeit muss noch weiter vermindert werden.

Weiterhin ist es möglich, Wasser durch N-Heterozyklen auszutauschen. Es konnte gezeigt werden, dass durch Heterozyklen, wie Imidazole, Pyrazole oder Benzimidazole, vergleichbare Leitfähigkeiten wie in wassergequollenen Membransystemen über einen Temperaturbereich von 150 – 250 °C erreichbar sind. Der protonenleitende Mechanismus beruht analog dem Wasser darauf, dass diese Heterozyklen als Amphotere bis zu einem gewissen Grad autoprotolysieren und in der Lage sind Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden (siehe Schema 2-3) [11].



Schema 2-3: Autoprotolyse von Vinylimidazol [11]

Eine ausreichende Leitfähigkeit ist in diesem Fall nur bei sehr hohen Temperaturen gegeben. So zeigen sulfonierte PEEK - Membranen mit Imidazol als Protonensolvanz bei einer Temperatur von 130 °C eine Leitfähigkeit 11,4 mS/cm [11]. In diesem Temperaturbereich verdampfen die Heterozyklen von der Membran. Zur Vermeidung dieser Nachteile werden Materialien gesucht, die eine ausreichende Eigenleitfähigkeit besitzen und ohne flüssige Phase auskommen.

Eine erste Annäherung an selbstleitende Membranen stellt der Versuch dar, durch Copolymerisation von Säuren mit Basen, bewegliche Protonen in der Membran zu erzeugen. Unterschiedliche Systeme sind hierzu untersucht worden, unter anderem Poly(4-Vinylimidazol-*co*-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure) [47], Poly(4-NVP-*co*-2-acrylamido-2-methylpropansulfonsäure) [48] und Poly(4-Vinylimidazol-*co*-vinylphosphonsäure) [49]. Jedoch betrugen die erzielbaren Leitfähigkeiten, möglicherweise aufgrund der mangelnden Beweglichkeit dieser Polymere ($T_g = 109\text{--}210\text{ °C}$), mit Werten bis etwa 10^{-6} S/cm sehr gering.

In einem weiteren Konzept wird versucht, ein Polymer zu entwickeln, in dem das "Protonenlösungsmittel" eine intrinsische Eigenschaft des Polymers ist [11, 50]. Hierzu muss zunächst das Wasser durch ein geeignetes Lösungsmittel ersetzt und dieses kovalent an das Polymer gebunden werden. Geeignete Protonenlösungsmittel sind aromatische Diazole, wie Imidazol, Pirrazol oder Benzoimidazol.

2.3 Strahlungsinduzierte radikalische Polymerisation

Grundmechanismus

Bei der radikalischen Polymerisation handelt es sich um eine Kettenreaktion, die sich grundsätzlich in die vier elementaren Schritte Radikalbildung, Startreaktion, Wachstumsreaktion und Abbruchreaktion zerlegen lässt [51].

Die Radikale werden durch eine homolytische Bindungsspaltung durch das Einwirken der dafür notwendigen Energie erzeugt. Diese Energie kann z.B. in Form Wärme und Licht, durch mechanische Beanspruchung, durch Elektrolyse oder wie im Rahmen der hier durchgeführten Versuche durch hochenergetische Strahlung eingetragen werden.

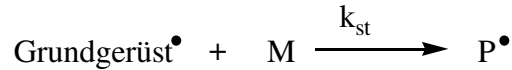
Im Fall der strahlungsinduzierten Initiierung wird kein Initiator zugesetzt, sondern die Radikale mit Hilfe von β – Strahlung direkt auf dem zu pflanzenden Grundgerüst erzeugt. Bei nicht zu hohen Energiedosen ist die Geschwindigkeit der Radikalbildung direkt proportional zur eingestrahlt Dosis (Gleichung 2-1) [51].

$$v_d = k_d \cdot D \quad (\text{Gl. 2-1})$$

k_d : Geschwindigkeitskonstante der Radikalbildungsreaktion

D : Strahlendosis

An die auf diese Art und Weise erzeugten Makroradikale werden nun zum Start der Polymerisation Monomermoleküle unter Erhalt der Radikalfunktion angelagert (Gleichung 2-2).

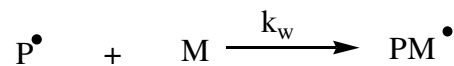


$$v_{st} = k_{st} [\text{Grundgerüst}^\bullet] [\text{M}] \quad (\text{Gl. 2-2})$$

v_{st} : Geschwindigkeit der Startreaktion $[\text{M}]$: Monomerkonzentration

k_{st} : Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion

Durch schrittweise Addition weiterer Monomereinheiten wird die Polymerkette aufgebaut. Die Wachstumsgeschwindigkeit v_w ergibt sich aus der Anzahl der Monomeradditionen pro Zeiteinheit und ist somit abhängig von der Monomer- $[\text{M}]$ und der Polymerradikalkonzentration $[\text{P}^\bullet]$ (Gleichung 2-3).

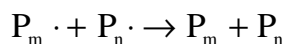
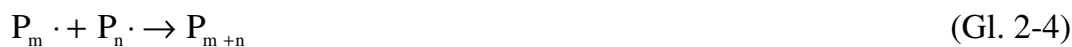


$$v_w = k_w [\text{P}^\bullet] [\text{M}] \quad (\text{Gl. 2-3})$$

v_w : Wachstumsgeschwindigkeit $[\text{P}^\bullet]$: Polymerradikalkonzentration

k_w : Wachstumsgeschwindigkeitskonstante

Kettenabbruchreaktionen führen zur Desaktivierung der aktiven Zentren und resultieren aus Rekombination oder Disproportionierung (Gleichung 2-4).



In beiden Fällen kommt es zur Reaktion zwischen zwei Polymerradikalen und die Abbruchgeschwindigkeit v_a kann nach Gleichung 2-5 berechnet werden:

$$v_a = k_a [\text{P}_n^\bullet] [\text{P}_m^\bullet] = k_a [\text{P}^\bullet]^2 \quad (\text{Gl. 2-5})$$

v_a : Abbruchgeschwindigkeit

k_a : Geschwindigkeitskonstanten des Abbruchs

Radikalische Copolymerisation

Sind in der Reaktionslösung zwei unterschiedliche Monomere M_1 und M_2 anwesend entstehen Copolymere. Die Mayo-Lewis-Gleichung beschreibt die aktuell gebildete Copolymerzusammensetzung als Funktion der momentanen Zusammensetzung des Monomergemisches (Gleichung 2-6) [51, 52].

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + r_1 ([M_1]/[M_2])}{1 + r_2 ([M_2]/[M_1])} \quad (\text{Gl. 2-6})$$

mit: $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$

Die Copolymerisationsparameter r_1 und r_2 errechnen sich dabei aus dem Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten des jeweiligen Homowachstumsschrittes (k_{11} bzw. k_{22}) und des dazugehörigen Kreuzwachstumsschrittes (k_{12} bzw. k_{21}). Zur Bestimmung der Copolymerisationsparameter kommen häufig die Methoden nach Fineman-Ross bzw. Kelen-Tüdös zur Anwendung [52]. Bei bekannten Copolymerisationsparametern kann die Zusammensetzung des entstehenden Polymers vorausgesagt werden.

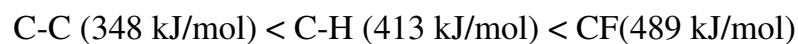
- | | |
|-----------------|---|
| $r_1 = 0$ | die Geschwindigkeitskonstante des Homowachstumsschritts ist null; es entstehen streng alternierende Copolymere |
| $r_1 < 1$ | die aktive Spezies addiert beide Monomersorten, jedoch wird M_2 bevorzugt, es entstehen statistische Copolymere |
| $r_1 = r_2 = 1$ | ideale azeotrope Copolymerisation, beide Monomere werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit addiert |
| $r_1 > 1$ | das eigene Monomer M_1 wird bevorzugt aber nicht ausschließlich addiert, es entstehen statistische Copolymere mit Blöcken von M_1 |
| $r_1 = \infty$ | es erfolgt eine Homopolymerisation |

Strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation

Beim strahlungsinduzierten Pfropfen werden die aktiven Radikale durch Bestrahlung der Hauptkette, z.B. mit γ - oder β -Strahlen, gebildet [7, 53, 54].

Dies führt zur homolytischen Bindungsspaltung. Die dabei erzeugten stabilen Radikale entstehen hauptsächlich an den Seitengruppen, weil gespaltene C – C – Hauptketten aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit (Käfigeffekt) schnell rekombinieren, während Radikale in den Seitengruppen durch die höhere Beweglichkeit leichter von der Hauptkette weg diffundieren können.

Auch die Stärke der Bindung beeinflusst die Selektivität der Spaltung [55]. Die Bindungsstärke steigt in folgender Reihe:



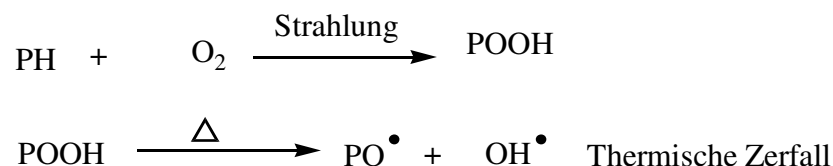
Die bestrahlten Polymerketten dienen somit als Makroinitiator für eine radikalische Pfropfpolymerisation, die vom Prinzip als eine Polymerisation von Seitenketten, die kovalent an die Polymerhauptketten gebunden sind, verstanden werden kann [56].

Die strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation lässt sich nach zwei Methoden durchführen [53, 54].

Bei der Simultanmethode wird das Grundgerüst in Anwesenheit vom Monomer bestrahlt. Ein Nachteil ist in der Bildung von Homopolymeren zu sehen.

Eine Alternative stellt die Vorbestrahlungsmethode dar, die im Rahmen der Arbeit genutzt wurde. Hier wird das Grundgerüst in einer inerten Atmosphäre bestrahlt und zu einem späteren Zeitpunkt in Kontakt mit dem Monomersystem gebracht.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff während der Bestrahlung reagieren die erzeugten Radikale mit Sauerstoff unter Bildung von Peroxiden bzw. Hydroperoxiden. Diese verbleiben auf der Folie und initiieren bei Zuführung von thermischer Energie in Anwesenheit von Monomeren eine Pfropfpolymerisation (Schema 2-4)



Schema 2-4: Initiierungsreaktion bei der Vorbestrahlungsmethode

Ein Vorteil der Vorbestrahlungsmethode liegt darin, dass die bestrahlten Materialien über einen längeren Zeitraum bei niedrigen Temperaturen lagerbar sind [7, 57].

2.4 Strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation auf Folien

Mechanismus

Der Mechanismus von strahlungsinduzierten Pfropfpolymerisationen auf Folien wurde von einer Reihe von Arbeitsgruppen untersucht [4, 58-61].

Ist das Grundgerüst nicht im Reaktionsgemisch quellbar, verläuft die Pfropfreaktion nach dem Frontmechanismus [5, 7, 62]. Die Kettenreaktion beginnt zunächst auf der Oberfläche des Polymers. Im Gegensatz zum Grundgerüst ist das entstehende Pfropfpolymer im Reaktionsmedium löslich. Dadurch können Monomereinheiten im Verlauf der Polymerisation in das Innere der Folie hinein diffundieren und mit den dort befindlichen Radikalen reagieren (langsame Initiierung). Die Reaktionsfronten bewegen sich von der äußeren Folienoberfläche beginnend nach Innen, bis sich beide Fronten in der Mitte der Folie treffen und eine homogene Pfropfung resultiert (Abbildung 2-4).

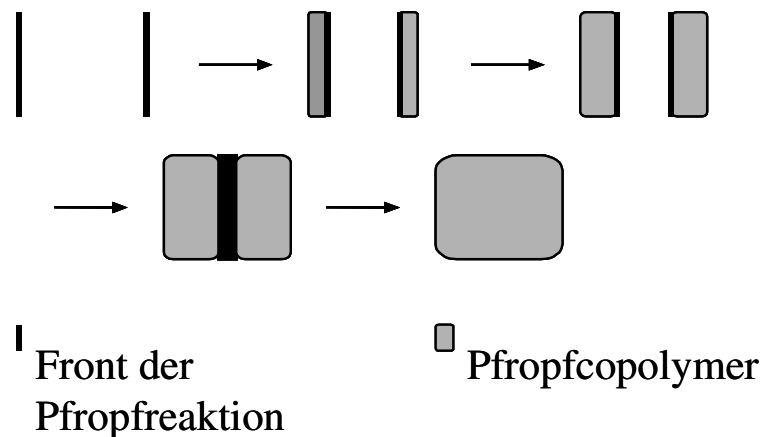


Abb. 2-4: Schematische Darstellung der Frontmechanismus [65]

Ein gequollenes Polymer ist ein sehr viskoses System. Somit wird die Diffusion der Monomere zu den Radikalen in der Grundgerüstmatrix von der Viskosität des Pfropfpolymer bestimmt [63]. Es ist davon auszugehen, dass die Monomerdiffusion im gepfropften Bereich stark behindert wird und das Kettenwachstum beeinflusst. Das Kettenwachstum während der Pfropfpolymerisation von Styrol auf PVDF wurde von Berezina [64] mit Hilfe der ESR - Spektroskopie untersucht und gefunden, dass die Geschwindigkeitskonstante des Wachstumsschrittes zwei Größenordnungen unter der der Lösungspolymerisation lag [64].

Auch auf die Abbruchreaktionen zweier wachsender Polymerketten wirkt sich das hochviskose Medium sehr stark aus. Bei der Pfpolymerisation von NVP auf PVDF in wässriger Lösung ist das Verhältnis von k_w/k_a um den Faktor 10^5 höher als der vergleichbare Wert für die Homopolymerisation [66].

Einflussgrößen

Die strahlungsinduzierte Pfpolymerisation wird durch verschiedene Parameter beeinflusst. Durch gezielte Änderung dieser Parameter ist es möglich, Membranen mit definierten Eigenschaften herzustellen. Einfluss kann auf die Bestrahlungsbedingungen und die Pfpolymerisationsbedingungen genommen werden [67 - 70].

Zur Erzeugung von Radikalen wird neben elektromagnetischer Strahlung (Röntgen- oder γ -Strahlung) auch Elektronenstrahlung (β -Strahlung) verwendet. Mit steigender Dosis nimmt die Anzahl der erzeugten Radikale und somit der Umsatz der Pfpolymerisation (Pfpolygrad Gew.-%) zu. Die Höhe der Bestrahlungsdosis ist abhängig vom Grundgerüst und wird in *Gray* ($1\text{Gy} = 104 \text{ erg/g}$) angegeben [7, 53, 54].

Um vollständig durchgefropfte Folien zu erhalten, sind in der Vorbestrahlungsmethode sehr hohe Dosen nötig.

Die Art des Grundgerüsts wirkt sich ebenfalls auf die Membraneigenschaften aus [53, 54]. Zur Zeit haben sich Folien auf Basis von Kohlenwasserstoffen und fluorierte Filme durchgesetzt. So wurden PE- und PP-Folien zur Synthese von Ionenaustauschermembranen verwendet [71]. Im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen besitzen fluorierte Folien bessere thermische und chemische Stabilitäten. Eine Vielzahl von Untersuchungen basieren auf den fluorierten Folien PTFE [72-74], FEP [28 - 31], ETFE [32] und PVDF [33].

Generell wird mit steigender Monomerkonzentration im Reaktionsgemisch ein zunehmender Pfpolygrad beobachtet [58], da mehr Monomereinheiten für die Pfpolymerisation zu Verfügung stehen. Der Umsatz der Pfpolymerisation lässt sich durch die Nutzung geeigneter Lösungsmittel deutlich erhöhen. Das Eindringvermögen der Reaktionslösung in das Grundgerüst ist abhängig von den Wechselwirkungen zwischen dem Grundgerüst und der Reaktionslösung [60, 75]. Je größer die Affinität zwischen beiden, desto stärker ist die Quellung der Folie und die Diffusion der Monomere bis zu den reaktiven Stellen wird vereinfacht. Für die Pfpolymerisationen von PS auf verschiedene Grundgerüste wurde ein Maximum im Pfpolygrad in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration

gefunden [61, 62, 76-78]. Dieses Maximum kann entweder auf das Auftreten eines Trommsdorf - Effektes oder auf die unterschiedlichen Affinitäten zwischen Reaktionslösung und Polymer zurückgeführt werden.

Aufgrund einer erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit der Monomere nimmt mit steigender Temperatur die Pfropfgeschwindigkeit am Anfang der Reaktion zu [7]. Durch eine stärkere Beweglichkeit der wachsenden Polymerketten kommt es zu Terminierungsreaktionen durch Rekombination, so dass nach längerer Polymerisationszeit der Pfropfgrad sinkt [57, 29, 79].

Um den Umsatz der Pfropfreaktion zu erhöhen, werden Additive wie Mineralsäuren verwendet [80, 81]. Die Säuren verursachen eine Art von Aussalz - Effekt, der sich positiv auf die Diffusion der Monomere auswirkt.

Verwendung der Membranen

Membranen stellen eine Feststoffbarriere zwischen zwei Phasen dar. Abhängig von der Membranart ermöglichen sie den Transport von molekularen ionischen Spezies durch den Einfluss einer Triebkraft [53].

Die am häufigsten hergestellten Membranen sind Ionenaustauscher, die sich in die drei Kategorien, anionische, kationische und bipolare Membranen, unterteilen lassen [53].

Zur Synthese dieser Materialien werden Monomere pfpfropfpolymerisiert, die bereits Ionenaustauschergruppen tragen oder Monomere, über die durch eine nachträgliche polymeranaloge Umsetzung eine Funktionalisierung erfolgt. Als funktionalisierte Monomere finden häufig Acrylsäure [82-85] oder Methacrylsäure [87-88] Verwendung. Als nicht funktionalisierte Monomere werden Styrol [5, 57, 59, 89-95] Vinylbenzylchlorid [41, 42, 96, 97] oder Vinylacetat [98] genutzt. Durch Sulfonierung oder Quaternisierung lassen sich die notwendigen Austauschergruppen einführen.

Die Anwendung solcher Membranen wurde in einer Vielzahl von Bereichen geprüft. Auf dem Gebiet der Medizin [99, 100] sind mit HEMA gepfropfte PP - Membranen als hämokompatible Polymere interessant. Auch für industrielle Separationsprozesse wie Ultrafiltration, Elektrodialyse oder Pervaporationsprozesse sind diese Membranen von großer Bedeutung [101, 102]. Niemöller et al. [98] untersuchten die Pfpfropfreaktion von Monomeren wie NVP, VAc, Acrylsäure usw. auf PVDF, FEP, ETFE und PVF, um Membranen für die Pervaporation von Ethanol/ Wasser - Mischungen zu erhalten. Es zeigt sich, dass die Systeme mit gepfropfter Acrylsäure die besten Anwendungseigenschaften besitzen.

Die Pfpfropfreaktion von N-Vinylpyridin (NVPy) auf PTFE – Grundgerüste war Gegenstand von Untersuchungen mit dem Ziel, permselektive Membranen

herzustellen. Quaternisierte PNVPy - Membranen können zur Entsalzung verwendet werden [103, 104].

Emildaoui et al. erforschten mit Polystyrolsulfonsäure gepfropftes ETFE zur Rückgewinnung von Säuren durch Dialyse und Elektrodialyse [105].

Die Pfpfopolymerisationen von GMA auf PP - und PE - Grundgerüste bietet sich an, um reaktive Epoxidgruppen einzuführen, die mit Reagenzien wie Triethylamin, Aminosäuren oder Phosphorsäure polymeranalog umgesetzt [106 - 108] werden können, um Membranen zur Adsorption von Biomolekülen oder Schwermetallen zugänglich zu machen.

Membranen für den Einsatz in Brennstoffzellen

Zum Erhalt von kostengünstigen Membranen für den Einsatz in Brennstoffzellen können diese durch strahlungsinduziertes Pfpfen hergestellt werden. Hierzu haben sich Grundgerüste auf Basis von fluorierten Polymeren, insbesondere ETFE -, PVDF - und FEP – Folien, etabliert. Membranen mit gepfropften PS sind gut untersucht [82-95]. Diese werden in einem nachfolgenden Modifizierungsschritt sulfoniert.

Die Einführung von Sulfonsäuregruppen im Pfpfopolymer verursacht eine Quellung der Membran in wässriger Umgebung und führt zur Protonenleitfähigkeit. Die Quellung ist abhängig von der Art des Grundgerüsts und des Pfpfopolymers. Der erreichbare Sulfonierungsgrad ist bei nicht vernetzten Membranen ca. 100 %. Somit können die Quelleigenschaften direkt auf den Pfpfgrad bezogen werden. Bei höheren Pfpfgraden sinkt die Kristallinität und das Eindringen von Wasser in die Polymermatrix wird erleichtert [5].

Der Zustand von Wasser in der Membran spielt eine relevante Rolle für den Transport von Protonen. DSC – Untersuchungen bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergaben, dass Membranen drei unterschiedliche Arten von Wasser, freies gefrorenes Wasser (freezing free), gefrorenes molekülgebundenes Wasser (freezing-bound) und assoziiertes nicht frierendes Wasser (nonfreezing water), enthalten [109].

Die Kristallinität der Membranen ist ein wichtiger Faktor, der die mechanische Stabilität der Membran entscheidend beeinflusst. Die Pfpfreaktion und der Sulfonierungsschritt senken die Kristallinität. Bei einem Pfpfgrad von 40 Gew.-% wird die Kristallinität um mehr als 50 % vermindert [7].

Der Pfpfgrad besitzt einen deutlichen Einfluss auf die Austauschkapazität und die Protonenleitfähigkeit der Membranen. Gupta et al. fanden, dass mit steigendem Pfpfgrad bis zu einem Wert von ca. 15 Gew.-% der spezifische Widerstand sinkt.

Danach setzt eine Stabilisierung ein, weil dieser Pfropfgrad ausreicht, ein dreidimensionales Wassernetzwerk herzustellen [7]

Membranen auf Basis von gepfropftem Polystyrol haben den Nachteil, dass die sulfonierten Einheiten ein labiles α - Wasserstoffatom besitzen. Zur Verbesserung der chemischen Stabilität sowie weiterer wichtiger Eigenschaften, wie kontrollierte Quellung in Wasser, können unterschiedliche Vernetzer in der Pfropfpolymerisation zur Anwendung kommen. Gut untersucht ist der Einsatz von DVB als Vernetzer. Die vernetzten Membranen besitzen niedrigere Pfropfgrade und eine geringere Quellneigung in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Jedoch erbrachte der Einsatz von DVB keine Verbesserung der chemischen Stabilität. Auch andere Vernetzer wie BVPE, TAC oder MBAA [110] wurden mit dem Ziel genutzt, die Stabilität in oxidativer Umgebung zu verbessern.

Neben sulfonierten PS - gepfropften Membranen beschäftigten sich Gupta et al. mit Pfropfpolymerisationen von Acrylsäure und den daraus resultierenden Eigenschaften der Membranen. Allerdings besitzen diese nur eine geringe Protonenleitfähigkeit [111].

Die direkte Pfropfung sulfonierter Monomere wurde bisher wenig untersucht. In unserem Arbeitskreis wurden Arbeiten zur Pfropfcopolymerisation von AMPS mit NVP auf ETFE und FEP durchgeführt. Aufgrund der Acrylatstruktur dieses Monomers konnte die Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu sulfonierten PS – Membranen verbessert werden [112].

Die elektrochemischen Eigenschaften sulfonierter und phosphorylierter PGMA - Membranen wurden von K. Saito und S. Choi [35, 113] erforscht. Bedingt durch die geringen spezifischen Widerstände stellen diese Materialien eine vielversprechende Alternative dar.

Durch strahlungsinduziertes Pfropfen von VBC und einer nachträglichen Aminierung ließen sich Anionenaustauschermembranen für den Einsatz in DMFC herstellen [29, 30].

Als kommerziell erhältliche Membranen, die durch strahlungsinduziertes Pfropfen synthetisiert wurden, sind Raymion[®] und Permion[®] zu nennen (siehe Abb. 2-5).

Raymion[®] ist durch das Pfropfen von α,β,β -Trifluorstyrol auf vorbestrahlte ETFE – Folien zugänglich. Permion[®] basiert auf gepfropftem Polystyrol auf unterschiedlichen Folien, z.B. FEP [53].

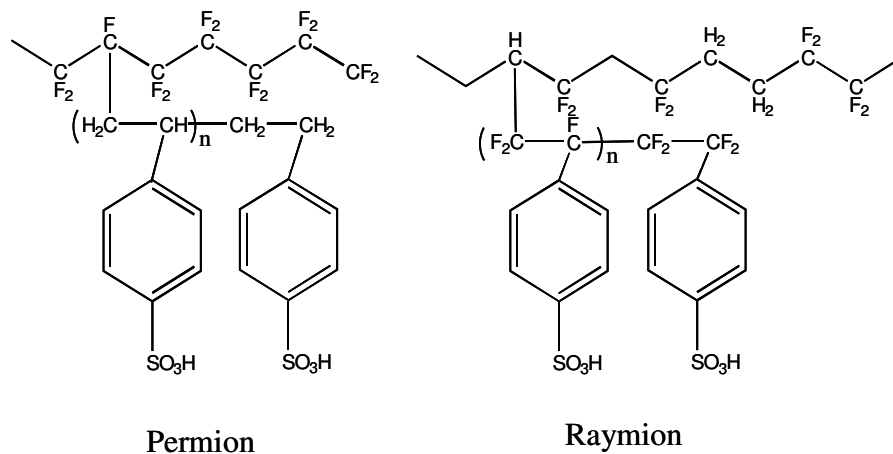


Abb. 2-5: Kommerziell erhältliche Membranen durch strahlungsinduziertes Pfropfen [43]

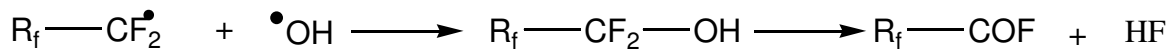
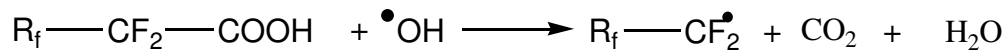
Lebensdauer und Anwendungseigenschaften der Membranen

Die Lebensdauer einer Membran wird durch ihre Stabilität bestimmt [8]. Die thermische Stabilität von PS - gepfropften Membranen ist gut untersucht. Das thermische Verhalten von FEP - Membranen wurde mit Hilfe von TGA - Messungen im Temperaturintervall von 50 – 650 °C bewertet [114-115]. Die sulfonierten Membranen besitzen vier Degradationsschritte. Bei einer Temperatur von 100 °C beginnt die Wasserabspaltung, gefolgt vom Start des Abbaus der Sulfonsäuregruppen bei ca. 200 °C. Das Maximum des Sulfonsäuregruppenabbaus, ist bei einer Temperatur von 310 °C zu beobachten. Zuletzt zersetzten sich im Bereich von 380 ° - 400 °C das Polystyrol und ab 400 °C das fluorierte Grundgerüst.

Im Fall von Nafion[®] erfolgt der Sulfonsäuregruppenabbau bei 290 °C, der Abbau der Seitenketten im Temperaturintervall von 400 – 470 °C und der Abbau des Grundgerüsts ab 470 °C [116].

Die Nutzungsdauer einer Membran steht in Bezug zur chemischen Stabilität der Ionomere. Durch einen Angriff von Peroxid - Radikalen oder Sauerstoff auf das Polymergrundgerüst oder die gepfropften Seitenketten kommt es zum Abbau der Membranen. Das dafür notwendige Wasserstoffperoxid entsteht auf der Anodenseite durch die Reaktion von molekularem Sauerstoff, welcher von der Kathodenseite durch die Membran gelangt, mit dem dort befindlichen Wasserstoff. Das Wasserstoffperoxid zersetzt sich unter Bildung von OH - und OOH – Radikalen [117, 118].

Curtin et al. beschreiben die Degradation von Nafion[®] durch Peroxidradikale nach folgendem Mechanismus [117].



Schema 2-5: Vorgeschlagener Mechanismus für die Degradation von fluorierten Membranen am Beispiel von Nafion® [117]

Schritt 1 umfasst die Abstraktion eines Wasserstoffatoms einer Säuregruppe unter Bildung eines Perfluorradikals. Dieses reagiert mit einem Hydroxyradikal und es entsteht ein Intermediat, welches zu fluorider Säure und Fluorwasserstoff zerfällt. Durch die Hydrolyse der fluoriden Säure wird wieder eine Säuregruppe erhalten. Der Abbau von Membranen, bei denen das Pfropfpolymer auf Aromaten basiert, z.B. PS, beruht wahrscheinlich auf einer OH^\bullet -Addition am aromatischen Ring in ortho-Stellung zu den Alkyl- und RO-Substituenten (siehe Abbildung 2-6) [119].

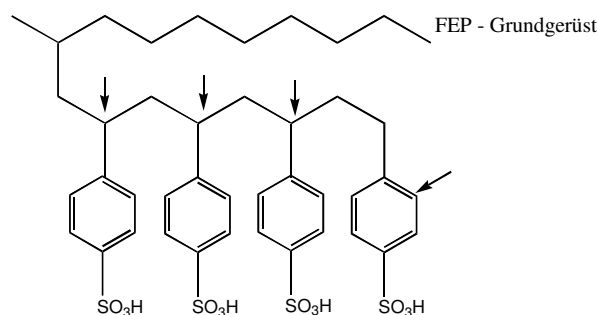


Abb. 2-6: Mögliche Angriffsstellen für HO^\bullet -Radikale am Beispiel FEP-g-PSS

Es ist literaturbekannt, dass PS-gepfropfte Membranen einen stärkeren Massenverlust in oxidativer Umgebung zeigen, als Membranen mit gepfropftem P(α -Methylstyrol) [53].

Somit verbessert die Substitution des labilen α -Wasserstoffatoms die Lebensdauer der Membran [120].

Die Anwesenheit von Sauerstoff hat einen großen Einfluss auf den Abbau von Membranen. Die Verminderung der Sauerstoffdiffusion durch Anwendung von Vernetzern ist eine Möglichkeit, den Abbauprozess zu verlangsamen [118]. Der Einsatz von oxidationsstabileren Monomeren im Vergleich zu Styrol stellt ebenfalls eine Alternative dar.

Die Beurteilung der Leistung von gepfropften Membranen in Wasserstoff/ Sauerstoff-Brennstoffzellen erbrachte in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen unterschiedliche Ergebnisse. Gupta et al. fanden für FEP-g-PSS eine Kurzschlussspannung von 680 – 790 mV bei einer Temperatur von 60 °C, die damit unter der von Nafion[®] liegt [121]. Aktuellere Untersuchungen wurden von Horsfall et al. durchgeführt [34]. Es konnte beobachtet werden, dass die Leistung gepfropfter Membranen von der Art und der Anzahl der protonenleitfähigen Gruppen beeinflusst wird. Sulfonierte PS - Membranen (Kurzschlussspannung = 738 – 953 mV bei 55 °C) zeigten eine vergleichbare und teilweise bessere Performance als Nafion[®]. Die mit Acrylsäure gepfropften Membranen besaßen im Gegensatz dazu nur sehr geringe Kurzschlussspannungen im Bereich von 190 – 600 mV bei 55 °C.

3. Experimenteller Teil

3.1 Membranherstellung

3.1.1 Bestrahlung

Die zur strahlungsinduzierten Pfropfpolymerisation einzusetzenden Folien wurden auf eine Größe von ca. 5 * 5 cm geschnitten und einzeln in PE - Tüten unter Luftabsaugung eingeschweißt. Diese wurden mit Hilfe von Tesafilm zu Matten mit einer Gesamtfläche von 80 * 80 cm zusammengeklebt. Im Institut für Polymerforschung Dresden erfolgte die Aktivierung mit β -Strahlen durch einen Elektronenbeschleuniger vom Typ ELV-2, INP Nowosibirsk. Die auf -30 °C vorgekühlten Folienmatten wurden auf entsprechenden Aluminiumblechen über ein Transportband durch die Bestrahlungsanlage gefahren. Zur Einstellung der hier verwendeten Strahlungsdosis von 50 kGy (1 Gy = 1 J/kg) ergibt sich für das Transportband, welches sich ca. 200 cm unter dem Scannerfenster befindet, eine Geschwindigkeit von 0,76 m/min und eine mittlere Strahlungsenergie von 1 MeV. Im Anschluss an die Bestrahlung wurden die Folien erneut auf -30 °C gekühlt und bei dieser Temperatur unter Lichtausschluss bis zur Verwendung gelagert.

3.1.2 Pfropfpolymerisation

Die Pfropfpolymerisationen wurden in thermostatisierten 150 mL Doppelwandglasreaktoren mit abnehmbarem Deckel, Stickstoffeinleitrohr und Rückflußkühler unter kontinuierlichem Stickstoffstrom, der neben der Inertisierung auch der Durchmischung dient, durchgeführt. Bei viskosen Reaktionsmischungen kam zusätzlich ein Magnetrührer zum Einsatz. Vor der Zugabe der Folien wurde der Reaktorinhalt 20 min mit Stickstoff gespült.

Da zur Verfolgung des Polymerisationsverlaufs zu bestimmten Zeiten eine Probennahme aus dem Reaktor erfolgte, wurden die Folien geviertelt und zur späteren Unterscheidung vor der Reaktion mit Einschnitten versehen. Der Pfropfgrad ließ sich über die Massenzunahme der Folien, welche über eine Differenzwägung bestimmt wurde, ermitteln. Die ausgewogenen und gekennzeichneten Folien wurden in die Reaktionslösung getaucht und der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt. Als Beginn der Reaktion wurde das Erreichen der Reaktionstemperatur definiert. Nach der Entnahme wurden die gepfropften Folien zur Befreiung vom anhaftenden Reaktionsgemisch mit einem Lösungsmittel extrahiert, danach in ein Fällungsmittel des Pfropfpolymer getaucht und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3.1.3 Funktionalisierung der gepfropften Membranen

Die Funktionalisierung der Pfropfpolymeren mit entsprechenden protonenleitenden Gruppen erfolgte in einem separaten Reaktionsschritt.

Sulfonierungsreaktion mit Taurin

Die Pfropfpolymeren wurden in Dioxan vorgequollen und mit einer Mischung aus gesättigter wässriger Taurinlösung bzw. 3-Sulfopropylalkohol und Dioxan in einem Verhältnis 40:60 Vol.-%/Vol.-% versetzt und über eine Reaktionszeit von 6 h bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C stark gerührt.

Zur Reinigung der sulfonierten Membranen wurden diese zunächst mit Dioxan und danach mit entmineralisiertem Wasser gewaschen. Die Überführung in die protonierte Form erfolgte durch das Eintauchen in eine 1 N wässrige HCl – Lösung über einen Zeitraum von 24 h. Die Membranen wurden im Anschluss mit entmineralisiertem Wasser gewaschen, bis keine restliche Säure mehr nachgewiesen werden konnte.

Sulfonierungsreaktion mit Sulfobenzoesäureanhydrid (SBA)

Hierzu wurde das Pfropfpolymer in einer 0,2 M Sulfobenzoesäureanhydridlösung mit trockenem Dioxan als Lösungsmittel über einen Zeitraum von 8 h unter Rückfluss gekocht und das Produkt nach Beendigung der Reaktion mehrfach mit entmineralisiertem Wasser säurefrei gewaschen.

Sulfonierungsreaktion mit Natriumhydrogensulfat (NaHSO_3)

Das Pfropfpolymer wurde in dem Sulfonierungsmittel über eine Reaktionszeit 5 h bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C umgesetzt. Als Sulfonierungsmittel kam eine Mischung bestehend aus Na_2SO_3 / NaHSO_3 / 2-Propanol/ Wasser im Verhältnis 10/ 3/ 10/ 77 Gew.-% zur Anwendung. Die Reinigung erfolgte durch Waschen der Membranen in entmineralisiertem Wasser. Anschließend wurden die Membranen durch Behandlung mit 1 N wässriger HCl in die protonierte Form überführt.

Phosphorylierungsreaktion mit Phosphorsäure (H_3PO_4)

Das Pfropfpolymer wurde mit 85 Gew.-%iger H_3PO_4 über eine Reaktionszeit von 5 h bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C zur Reaktion gebracht. Zur Reinigung der Membranen wurden diese mit entmineralisiertem Wasser säurefrei gewaschen.

Phosphonierungsreaktion mit Triethylphosphit

Die Phosphonierungsreaktion erfolgte bei einer Temperatur von 160 °C über einen Zeitraum von 25 h. Als Phosphonierungsreagenz kam eine Mischung aus Triethylphosphit : Dichlorbenzol (50:50 Vol.-%) und Hydrochinon als Katalysator zum Einsatz.

3.2 Membrancharakterisierung

3.2.1 Analytik des Pffropfpolymers

FTIR - Spektroskopie

Zur Messung der FTIR - Spektren kam das Gerät FTS 7000 der Firma Biorad, ausgestattet mit einer Photoakustik-Messzelle der Firma MTEC, zur Anwendung. Alle Spektren wurden mit Helium als Schutzgas mit 64 Scans im MID-IR Bereich (400 - 4000 cm^{-1}) aufgenommen.

Elementaranalyse

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Pffropfpolymers wurde der Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel mit dem Gerät VARIO EL der Firma ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GmbH ermittelt. Die Kalibrierung erfolgte mit Sulfanilsäure. Die fluorhaltigen Polymerproben konnten nur im C, H, N, S- Modus bei einer Ofentemperatur von 1150 °C vermessen werden.

Titration

Die Pffropfpolymerzusammensetzungen sulfonsäurehaltiger Monomere (3-SPM, 2-SEM, AES) ließen sich titrimetrisch bestimmen. Carbon- und Sulfonsäuren können dabei über ihre unterschiedliche Säurestärke getrennt analysiert werden. So erfolgt ein Protonenenaustausch bei Sulfonsäuregruppen bereits in einer NaCl - Lösung, wogegen bei Carbonsäuren verdünnte NaOH – Lauge nötig ist.

Zur Titration der Sulfonsäuregruppen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Carbonsäuren in der Membran wurden die Proben über einen Zeitraum von 12 h in 100 mL 1M NaCl - Lösung gelagert. Von dieser Lösung wurden 10 mL titriert.

Die Bestimmung der Carbonsäuren erfolgte durch Titration der verbleibenden Lösung 12 h nach dem Zusatz eines NaOH- Überschusses. Bei der Anwesenheit nur einer Säureart wurde der Protonenaustausch in 100 mL einer 0,01 M wässrigen NaOH- Lösung ermittelt.

Quelleigenschaften

Das Quellverhalten der Membranen in Wasser und in 3 M Methanol wurde in einem Temperaturintervall von 30 - 90 °C bestimmt. Die Temperaturerhöhung erfolgte stündlich in 10 °C-Schritten. Bei jeder Temperatur wurde eine Gewichtsbestimmung der Membran durchgeführt, wobei auf der Oberfläche haftendes Quellungsmittel mit Filterpapier entfernt wurde. Als Referenz diente das Gewicht der Membranen im lufttrockenen Zustand.

Ionenaustauschkapazität (IEC)

Zur Bestimmung der Austauschkapazität der sulfonierten Folien wurden diese 12 h in eine 0,05 M Natriumchloridlösung gelegt und im Anschluss ein Volumen von 10 mL mit einer 0,01 N NaOH Lösung gegen einen Taschiro - Indikator titriert. Die Austauschkapazität kann nach Gleichung 3-1 berechnet werden.

$$IEC [meq / g] = \frac{B - P}{m} * 0,01 * 10 \quad (\text{Gl. 3-1})$$

B: mL Blindprobe

P: mL Probe

m: Masse der protonierten Membran

Die phosphorylierten und phosphonierten Folien wurden in einer 0,01 N NaOH-Lösung mindestens 12 h gelagert und im Anschluss ein Volumen von 10 mL dieser Lösung mit einer 0,01 N H₂SO₄ titriert.

Oxidationsstabilität

Zur Bestimmung der Beständigkeit der Membranen gegen eine oxidative Umgebung, wurde an Platinelektroden in 0,1 N Schwefelsäure Sauerstoff erzeugt. Hierzu wurde ein 1 cm² großes Membranstück zwischen zwei Platinelektroden gepresst und bei Raumtemperatur über 100 h bei einem Stromfluß von 1 A/ cm² oxidiert. Die Veränderung der Membran konnte über die Austauschkapazität verfolgt werden. Die jeweils oxidierte Form der Probe wurde im Vergleich zur unbehandelten Probe titriert. Als Maß für die Beständigkeit in oxidativer Umgebung dient das Verhältnis der Austauschkapazitäten der behandelten Probe zur unbehandelten Probe.

Leitfähigkeitsmessungen

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten der in Wasser gequollenen Membranen kam ein Impedanzspektrometer vom Typ Solartron 1260 Frequency Response Analyser zur

Anwendung. Als Elektroden wurden runde Goldelektroden mit einem Durchmesser von 15 mm genutzt. Die Probendicke ließ sich mit Hilfe einer Mikrometerschraube vor und nach der Messung bestimmen. Die Impedanz wurde für jede Membran in einem Frequenzbereich von 1 Hz - 1 MHz bestimmt. Zunächst wurden zwei Spektren bei einer Temperatur von 30 °C im Abstand von 15 Minuten aufgenommen. Im Anschluss wurde die Temperatur auf 60 °C erhöht und nach einer Stunde die Messungen wiederholt.

Zur Auswertung der Impedanzspektren kam das Programm ZView 2 (SCRIBNER ASSOCIATES INC) zur Anwendung.

3.3 Zur Auswertung verwendete Größen

3.3.1 Pfropfpolymerisation

Pfropfgrad

Der Umsatz von Pfropfpolymerisationen wird als Pfropfgrad (d.o.g) angegeben und nach Gleichung 3-2 über die Massenzunahme berechnet.

$$d.o.g [\%] = \frac{m_g - m_0}{m_0} * 100 \quad (\text{Gl. 3-2})$$

m_g : Masse der gepfropften Folie

m_0 : Masse der ungepfropften Folie

Aufgrund der verschiedenen Dichten der Grundgerüste und der unterschiedlichen Molmassen der Pfropfpolymeren sind die auf diese Weise ermittelten Pfropfgrade nicht vergleichbar. Abhilfe schafft Gleichung 3-3, nach welcher der Pfropfgrad bei bekannter Pfropfpolymerzusammensetzung oder bei der Pfropfung von Homopolymeren über die Molzahl berechnet werden kann.

$$d.o.g [\text{mol}\%] = \frac{N_{g1} + N_{g2}}{N_0} * 100 \quad (\text{Gl. 3-3})$$

N_{g1} : Anzahl der Grundeinheiten 1 im Pfropfpolymer

Molmasse ETFE: 128,04 g/mol

N_{g2} : Anzahl der Grundeinheiten 2 im Pfropfpolymer

Molmasse FEP: 104,53 g/mol

N_0 : Anzahl der Reptiereinheiten der Folie

Pfropfpolymerzusammensetzung

Die Copolymerzusammensetzung wurde aus den Elementaranalysedaten nach Gleichung 3-4 über die Elementaranalyse bestimmt.

$$N_{\text{Comonomer}} = \frac{m_{\text{Pfropfpolymer}} - \frac{X_E * m_{\text{Membran}}}{M_E} * M_{\text{Monomer}}}{M_{\text{Comonomer}}} \quad (\text{Gl. 3-4})$$

$N_{\text{Comonomer}}$: Anzahl des Comonomers

$m_{\text{Pfropfpolymer}}$: Masse des Pfropfpolymer

X_E : Massenanteil des Elements

m_{Membran} : Masse der Membran

M_i : Molmasse

3.3.2 Funktionalisierung der gepfropften Membranen

Sulfonierungsgrad

Der Sulfonierungsgrad nachträglich sulfonierter Pfropfpolymer wird aus dem Verhältnis der durch Titration erhältlichen Austauscherkapazität zur maximal möglichen Austauscherkapazität, die bei bekannter Pfropfpolymerzusammensetzung nach Gleichung 3-5 berechnet werden kann, bestimmt.

$$IEC_{\text{Maximal}} [\text{meq} / \text{g}] = \frac{N_{\text{Sulf.Monomer}}}{m_{\text{Membran}} + N_{\text{Sulf.Monomer}} * M_{\text{SO}_3\text{H}}} \quad (\text{Gl. 3-5})$$

IEC_{maximal} : maximal mögliche Austausch-
kapazität

$N_{\text{Sulf.Monomer}}$: Anzahl der sulfonierbaren
Monomereinheiten

m_{Membran} : Masse der Membran

$M_{\text{SO}_3\text{H}}$: Molmasse der Sulfonsäuregruppen

Phosphorylierungsgrad

Die Phosphorylierungsgrad wird analog dem Sulfonierungsgrad aus dem Verhältnis der durch Titration erhältlichen Austauscherkapazität zur maximal möglichen Austauscherkapazität nach Gleichung 3-6 berechnet.

$$IEC_{\text{Maximal}} [\text{meq} / \text{g}] = \frac{N_{\text{GMA}} * 2}{m_{\text{Membran}} + (N_{\text{GMA}} * M_{\text{H}_3\text{PO}_4})} \quad (\text{Gl. 3-6})$$

N_{GMA} : Anzahl GMA

$M_{\text{H}_3\text{PO}_4}$: Molmasse der Phosphorsäure

m_{Membran} : Masse der Membran

Phosphonierungsgrad

Der Phosphonierungsgrad wurde titrimetrisch sowie gravimetrisch bestimmt und über die Massezunahme der Membran während der Phosphonierung nach Gleichung 3-7 berechnet.

$$\text{Phosphonierungsgrad \%} = \frac{100 \cdot n(\text{Diethylphosphit})}{n_{\text{VBC}}} \quad (\text{Gl. 3-7})$$

$$n(\text{Diethylphosphit}) = \frac{\text{Massezunahme nach der Phosphonierungsreaktion}}{\text{Massengewinn / molVBC}}$$

Der Phosphonierungsgrad ergibt sich aus dem Verhältnis der titrimetrisch bestimmten Ionenaustauschkapazität zur maximal möglichen Austauscherkapazität, die bei bekannter Pfropfpolymerzusammensetzung bei einfacher Phosphonierung des VBC nach Gleichung 3-8 berechnet werden kann.

$$IEC_{\text{Maximal}} [\text{meq/g}] = \frac{N_{\text{VBC}} * 2}{m_{\text{Membran}} + (N_{\text{VBC}} * M_{\text{PO}_3\text{H}_2}) - (N_{\text{VBC}} * M_{\text{Cl}})} \quad (\text{Gl. 3-8})$$

N_{VBC} : Anzahl VBC

m_{Membran} : Masse der Membran

$M_{\text{PO}_3\text{H}_2}$: Molmasse der Phosphonsäuregruppen

M_{Cl} : Molmasse Chloratoms

3.3.3 Analytik der gepfropften Membranen

Quellung

Die Menge an Quellungsmittel, welches von der Membran aufgenommen wird, lässt sich über die prozentuale Massenänderung nach Gleichung 3-9 beschreiben.

$$\text{Quellung [\%]} = \frac{m_{\text{Q}} - m_{\text{T}}}{m_{\text{T}}} * 100 \quad (\text{Gl. 3-9})$$

m_{Q} : Membranmasse gequollen

m_{T} : Membranmasse trocken

Ist die Ionenaustauschkapazität der Membran und die Zusammensetzung des Quellungsmittels bekannt, kann nach Gleichung 3-10 die aufgenommene Menge Quellungsmittels pro Festion erhalten werden.

$$\lambda = \frac{((m_Q - m_T) / m_T) / M_Q}{(N / g / 1000)} \quad (\text{Gl. 3-10})$$

M_Q : Molmasse des Quellmittels

N : Anzahl an Austauschergruppen

Membranwiderstand

Durch Impedanzspektroskopie ist es möglich, die unterschiedlichen Beiträge der Probe und der Meßanordnung zum Gesamtwiderstand zu ermitteln. Die aufgenommenen Impedanzspektren werden als Bode-Plot dargestellt (siehe Abbildung 3-1).

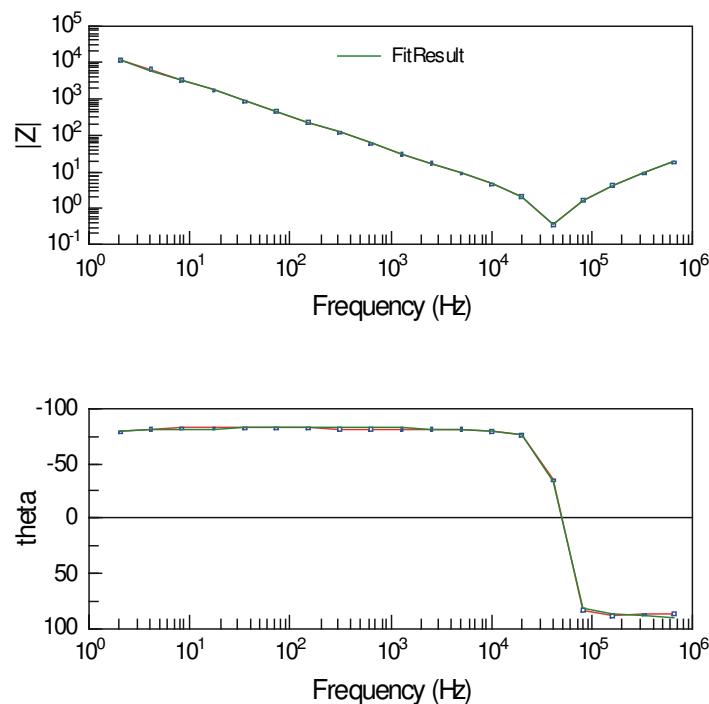
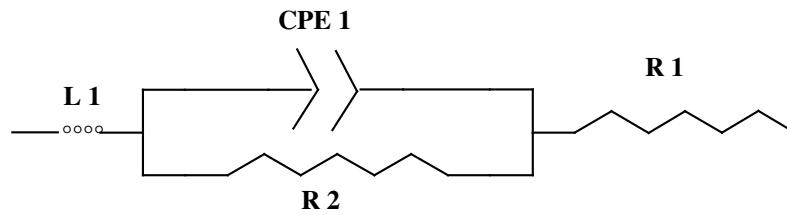


Abb. 3-1: Impedanzspektrum der Probe MP 232 bei einer Temperatur von 60 °C, simuliertes Spektrum

Diese Auftragung zeigt den Betrag der Gesamtimpedanz sowie den Phasenwinkel zwischen resultierendem Wechselstrom und angelegter Wechselspannung in Abhängigkeit von der Frequenz. Um die unterschiedlichen Beiträge zur Gesamtimpedanz zuzuordnen, wird ein dem Meßaufbau äquivalentes Ersatzschaltbild verwendet, dessen Bestandteile das Verhalten der Probe beschreiben (siehe Abbildung 3-2).



L 1: Induktivität

CPE 1: nicht ideale Kapazität

R 2: Widerstand

R 1: Membranwiderstand

Abb. 3-2: Ersatzschaltbild zur Auswertung der Impedanzspektren

- Der ohmsche Widerstand R1 simuliert den durch den Elektrolyten verursachten Widerstand.
- CPE 1 (constant phase element) gibt die Kapazität der Doppelschicht an der Phasengrenze zwischen Membranprobe und Messelektrode wieder.
- R 2 beschreibt den Durchtrittswiderstand der Ladungsträger.
- L 1 beschreibt die induktiven Beiträge der elektrischen Leiter und des Gerätes.
- Die zwei Parallelschaltungen von R 2 und CPE 2 sind im Ersatzschaltbild zu einer Parallelschaltung Z_{RC} zusammengefasst.

Die Impedanz Z des Ersatzschaltbildes wird nach Gleichung 3-11 aus der Summe der Beiträge der einzelnen Elemente erhalten.

$$Z = R1 + Z_{RC} + i\omega L1 \quad (\text{Gl. 3-11})$$

$i: \sqrt{-1}$

$\omega: \text{Kreisfrequenz}$

Bei den untersuchten Membranen verhält sich die CPE - Kapazität näherungsweise wie eine ideale Kapazität. Somit kann die Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz nach Gl. 3-12 beschrieben werden [122].

$$Z = R1 + \frac{R2}{1 + \omega^2 C_{CPE1}^2 R2^2} - i \frac{\omega C_{dl} R2^2}{1 + \omega^2 C_{CPE1}^2 R2^2} + i\omega L1 \quad (\text{Gl. 3-12})$$

C_{dl}: Doppelschichtkapazität

Durch das Auswerteprogramm werden die einzelnen Elemente berechnet, indem ausgehend von Startwerten über eine iterative Anpassung die einzelnen Werte solange

variiert werden, bis eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Impedanzspektrum erreicht wird.

Die spezifische Leitfähigkeit lässt sich nach Gleichung 3-13 unter Berücksichtigung der wirksamen Fläche und der Membrandicke ermitteln.

$$\sigma = \frac{d}{A \cdot R1} \quad (\text{Gl. 3-13})$$

σ : spezifische Leitfähigkeit

A : Membranfläche

d : Dicke der Membran

$R1$: Widerstand

3.4 Verwendete Substanzen

3.4.1 Grundgerüste

ETFE-Folien

Nowoflon ET-6235 Nowofol GmbH

Dicke: 50 μm

Kristallinitätsgrad: 32,64 %

FEP-Folien

Nowoflon FEP-6107 Nowofol GmbH

Dicke: 50 μm

Kristallinitätsgrad: 11,33 %

PP-Folien

mf-folien

Dicke: 55 μm

Kristallinitätsgrad < 40%

3.4.2 Chemikalien

Monomere

Styrol (S)

CAS: [100-42-5]

M: 104,15 g/mol

d: 0,91 g/cm³

K_p: 145 - 146 °C

Reinigung: Vakuumdestillation unter Stickstoffspülung bei K_{p/25mbar} = 46 °C

Acrylnitril (AN)

CAS: [107-13-1]

M: 53,06 g/mol

d: 0,81 g/cm³

K_p: 77 °C

Reinigung: Destillation unter Stickstoffspülung

Acrylsäurechlorid (ASCl)

CAS: [814-68-6]

M: 90,51 g/mol

d: 1,114 g/cm³

Das Produkt wurde ohne weitere
Reinigung eingesetzt

N-Vinylpyrrolidon (NVP)

CAS: [88-12-0]

M: 111,14 g/mol

d: 1,04 g/cm³K_{p/11torr}: 92 – 95 °C

Reinigung: Vakuumdestillation unter
Stickstoffspülung bei K_{p/5mbar} = 82 – 84 °C

Methylmethacrylat (MMA)

CAS: [80-62-6]

M: 100,12 g/mol

K_p: 100 °Cd: 0.936 g/cm³

Methylmethacrylat wurde unter
Normaldruck unter Zusatz von Hydro-
chinon destilliert

4-Vinylpyridin (4-NVPy)

CAS: [100-43-6]

M: 105,14 g/mol

d: 0,99 g/cm³

Reinigung: 4-NVPy wurde unter Vakuum
destilliert

Glycidylmethacrylat (GMA)

CAS: [106-91-2]

M: 142,2 g/mol

K_p: 189 °Cd₂₀: 1,042 g/cm³

Reinigung: GMA wurde unter Vakuum
destilliert

2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)

CAS: [868-77-9]

M : 130,1 g/mol

K_{p 3,5 mm}: 67 °Cd₂₀: 1,073 g/cm³

Reinigung: HEMA wurde unter Vakuum
destilliert

2-Hydroxyethylacrylat (HEA)

CAS: [818-61-1]

M: 116,12 g/mol

d₂₅: 1,0119 g/cm³

Reinigung: HEA wurde unter Vakuum
destilliert

Vinylacetat (VAc)

CAS: [108-05-4]

M : 86,09 g/mol

K_p: 72-73 °C

Reinigung: VAc wurde unter Normal-
druck unter Zusatz von Hydrochinon
destilliert

3-Sulfopropylmethacrylat (3-SPM)

CAS: [31098-21-2]

M: 246,32 g/mol

T_s: 295 °C

Reinigung: 3-SPM wurde in Methanol bei 50 °C umkristallisiert

N-Vinylformamid (NVF)

CAS: [13162-05-5]

M: 71,08g/mol

K_p: 210 °C

Reinigung: NVF wurde unter Vakuum destilliert

Vinylbenzylchlorid (VBC)

Isomermischung

CAS: [30030-25-2]

M: 184,17 g/mol

K_p: 229 °Cd₂₅: 1,074 g/mL

Reinigung: VBC wurde unter Vakuum destilliert

Maleinsäureanhydrid (MSA)

CAS: [108-31-6]

M: 98,06 g/mol

K_p: 200 °CF_p: 103 °C

Reinigung: MSA wurde bei 70 °C in Chloroform umkristallisiert

3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat (MPTMS)

CAS: [2530-85-0]

M: 248,35g/mol

K_p: 190 °Cd₂₅: 1,045 g/mL

MPTMS wurde ohne Reinigung eingesetzt

2-Sulfoethylmethacrylat (2-SEM)

CAS: [10595-80-9]

M: 194,1g/mol

d: 1,3245g/mL

Reinigung: 2-SEM wurde mit einem Inhibitorremover gereinigt

Vernetzer

N,N'-Methylen-bis-(acrylamid) (MBAA)

CAS: [110-26-9]

M: 154,17 g/mol

K_p: 300 °C

Das Produkt wurde ohne Reinigung eingesetzt

Diallylmalonat (DAM)

CAS: [999-21-3]

M: 196,21 g/mol

d: 1,07 g/cm³K_{p/3mmbar}: 109 - 110 °CReinigung: Vakuumdestillation unter Stickstoffspülung bei K_{p/10mbar}=160 °C

Tetra (ethylenglykol) diacrylat (TEGDA)

Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan

CAS: [17831-17-9]	(DVTDS)
M: 302,32 g/mol	CAS: [2627-95-4]
d ₂₅ : 1,119 g/mL	M: 186,4
Das Produkt wurde ohne Reinigung eingesetzt	K _p : 139 °C;
	Das Produkt wurde ohne Reinigung eingesetzt

Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel wurden ohne Reinigung eingesetzt.

2-Propanol	Dioxan
CAS: [67-63-0]	CAS: [109-99-9]
M: 60,10 g/mol	M: 88,11 g/mol
K _p : 82 °C;	d: 1,03 g/cm ³
d ₂₅ : 0,785 g/mL	K _p : 100 – 102 °C
	Trocknung: Dioxan wurde mit NaOH getrocknet
Methanol	Dichlorbenzol
CAS: [67-56-1]	CAS: [95-50-1]
M: 32,04 g/mol	M: 147,0g/mol
d ₂₀ : 0,791 g/cm ³	D ₂₀ : 1,31g/mL
K _p : 64,7 °C	K _p : 180 °C

Sonstige Chemikalien

Alle Chemikalien wurden ohne Reinigung eingesetzt.

Schwefelsäure (H ₂ SO ₄)	Natronlauge (NaOH)
CAS: [7664-93-9]	CAS: [1310-73-2]
0,01 N Maßlösung aus Ampullen	0,01 M Maßlösung aus Ampullen
Salzsäure (HCl)	2-Sulfobenzoessäureanhydrid (SBA)
CAS: [7647-01-0]	CAS: [81-08-03]
1M Lösung aus konz. HCl	M: 184,17
	K _{p 18mm} : 184 - 186 °C

Natriumchlorid (NaCl)

CAS: [7647-14-5]

M: 58,44 g/mol

Taurin

CAS: [107-35-7]

M: 125,15 g/mol

S_p: > 300 °C

Nafion[®] 117

CAS: [31175-20-9]

d: 0,007 inch

Reinigung: Kochen in 3 % Wasserstoff-
peroxid und 1 M Salzsäure

Tashiro-Indikator

0,1 %ige Lösung aus gleichen Teilen

Methylrot und Methylenblau in Ethanol.

Triethylphosphit

CAS: [122-52-1]

M: 166,16 g/mol

K_p: 156 °C

d₂₅: 0,969 g/mL

Phosphorsäure (H₃PO₄)

CAS: [7664-38-2]

M: 98 g/mol

85 Gew.-%ige wässrige Lösung

3-Sulfopropylalkohol (3-SPA)

CAS: [15909-83-8]

M: 140,16 g/mol

d₂₀: 1,364 g/mL

20 Gew.-%ige wässrige Lösung

Phosphoroxychlorid (POCl₃)

CAS: [10025-87-3]

M: 153,33 g/mol

d₂₀: 1,67 g/mL

Phosphortrichlorid (PCl₃)

CAS: [7719-12-2]

M: 137,39 g/mol

d₂₀: 1,57 g/mL

Natriumhydrogensulfit (NaHSO₃)

CAS: [7631-90-5]

M: 104,6 g/mol

Natriumsulfit (Na₂SO₃)

CAS: [7757-83-7]

M : 126,04 g/mol

4. Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.1 Synthesestrategie

Ziel der Arbeit war die Herstellung von stabilen, protonenleitfähigen Membranen, die in Brennstoffzellen zur Anwendung kommen sollen. Hierzu werden mit Hilfe von strahlungsinduzierten Pffropfpolymerisationen geeignete Monomere auf kommerziell erhältliche Folien aufgebracht.

Die Stabilität der Membranen wird von verschiedenen Parametern beeinflusst, wie z.B. der Art des Grundgerüsts, der Struktur des Pffropfpolymer, des Vernetzungsgrades und der Natur der protonenleitfähigen Gruppen.

Aufbauend auf Untersuchungen unseres Arbeitskreises [120], wurden zunächst ETFE und FEP, Grundgerüste mit unterschiedlichen mechanischen und chemischen Stabilitäten, ausgewählt. Neben diesen kamen zusätzlich PP - Folien als umweltfreundlichere und kostengünstigere Alternative in solchen Systemen zur Anwendung, in denen die Folien keinen starken chemischen Angriffen während der einzelnen Syntheseschritte ausgesetzt werden.

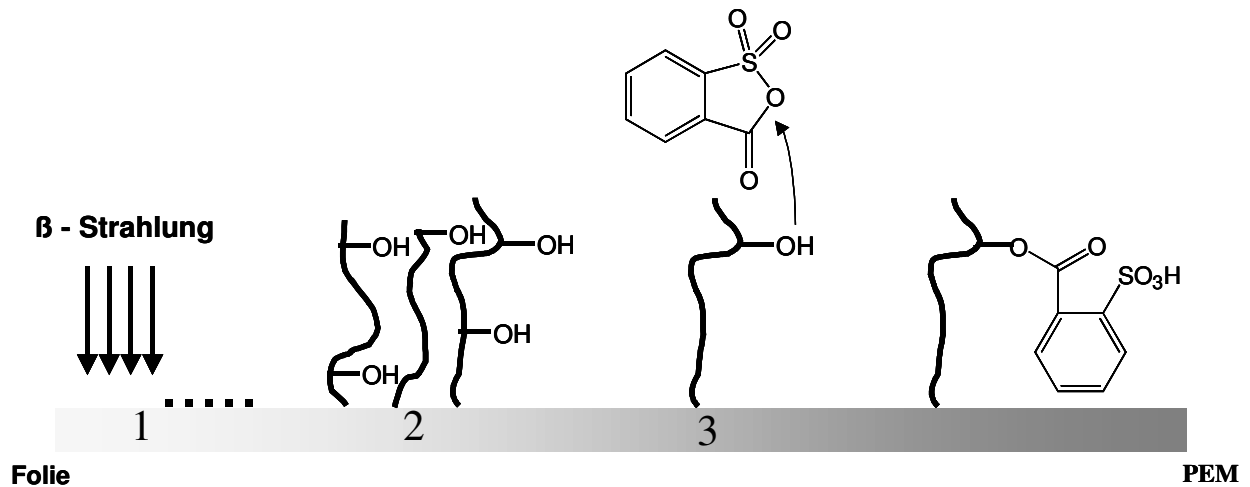
Um leitfähige Membranen zu erhalten, müssen Protonenaustauschergruppen auf diesen Grundgerüsten eingeführt werden. Die hier untersuchten ionenleitenden Gruppen basieren auf Sulfon-, Phosphor- und Phosphonsäuregruppen.

Der direkte Weg ist die strahlungsinduzierte Pffropfpolymerisation von Monomeren, die bereits solche Funktionalitäten besitzen. Bedingt durch die begrenzte Auswahl an derartigen Monomeren sowie durch die schwierige Pffropfpolymerisation ist die polymeranaloge Umsetzung von strahlungsinduziert gepfropften, reaktiven Monomeren mit geeigneten protonenleitenden Reagenzien eine weitere Möglichkeit, Polymerelektrolytmembranen zu erzeugen (siehe Schema 4-1).

Im folgenden Diskussionsteil werden die Ergebnisse getrennt nach den Synthesewegen und den verwendeten Monomersystemen diskutiert.

Die Wirksamkeit und die potenzielle Anwendung einer Polymerelektrolytmembran hängt von unterschiedlichen Parametern wie der Leitfähigkeit, der Oxidationsstabilität und den Quellungseigenschaften ab. Wird eine Polymerelektrolytmembran durch bestimmte Synthesebedingungen in einem der Parameter verbessert, so führt das sehr oft zu einer Verschlechterung der anderen Parameter. So kann die Leitfähigkeit durch eine Erhöhung der Anzahl an protonenleitfähigen Gruppen verbessert werden. Gleichzeitig kommt es zu einer unerwünschten Zunahme der Quellung in Wasser und die Membran wird methanoldurchlässig. Aus diesem Grund wurde auf eine gezielte

Kontrolle des Pfropfgrades und der polymeranalogen Umsetzungen beim Design der Polymerelektrolytmembranen großer Wert gelegt.



Schema 4-1: Strategie zur Synthese von PEM am Beispiel der polymeranalogen Umsetzung von gepfropften Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) mit Sulfonbenzoesäure (SBA); 1. Bestrahlung kommerzieller Folien mit β -Strahlung zur Erzeugung von Radikalen; 2. Radikalische Pfropfpolymerisation funktionalisierter Monomere ggf. Vernetzung; 3. Polymeranaloge Umsetzung zur Einführung von Protonenaustauschergruppen

4.2 Pfropfpolymerisationen sulfonierter Methacrylate

Durch strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation funktionalisierter Monomere, die Ionenaustauschergruppen tragen, können auf direktem Weg ionenleitende Funktionalitäten auf Folien aufgebracht werden. Es ergibt sich der Vorteil, dass nachträgliche Umsetzungen, welche die Membranstabilität negativ beeinflussen können, nicht mehr notwendig sind [123]. Die Pfropfhomopolymerisation sulfonierter Monomere ist schwierig, da diese Reaktionen entweder gar nicht oder nur mit einem sehr geringen Umsatz verlaufen. Der Grund hierfür liegt nicht an der Reaktivität der Monomere, sondern an der Unverträglichkeit der hydrophoben Grundgerüste der ETFE- bzw. FEP-Folien mit den Hydratationshüllen der hoch ionisierten SO_3^- -Gruppen [106].

Verschiedenste Wege zur direkten Pfropfung sulfonierter Monomere auf bestrahlte Folien wurden in den letzten Jahren untersucht [106, 124]. Zumeist handelte sich um Modifizierungen der Folienoberfläche oder um Änderungen in der Zusammensetzung der Reaktionslösungen. Shkolnik et al. pfropften zunächst Vinylacetat (VAc) auf PE – Folien. Nach der Hydrolyse des PVAc zu PVOH [106], konnte nach einer wiederholten Bestrahlung des nun hydrophilen Grundgerüsts Styrolsulfonsäure gepfropft werden. Dieser Syntheseweg ist relativ aufwendig. Deutlich einfacher ist die direkte Pfropfpolymerisation sulfonierter Monomere in Anwesenheit von hydrophilen Comonomeren. In unserer Arbeitsgruppe konnte erfolgreich 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (AMPS) und Styrolsulfonsäure (SSS) mit N-Vinylpyrrolidon als Comonomer auf FEP- und ETFE - Folien gepfropft werden [110]. Die hergestellten Membranen waren chemisch sehr stabil, hatten Ionenaustauschkapazitäten von über 1,5 meq/ g und Leitfähigkeiten über 0,1 S/ cm bei einer Temperatur von 90 °C.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sulfonierte Monomere ausgewählt, die auf einer Methacrylatstruktur basieren und somit einen positiven Einfluss auf die chemische Stabilität der späteren Membranen haben sollten [120] (siehe Abbildung 4-1). Als Comonomere kamen kleine hydrophile Monomere zum Einsatz, die aufgrund ihres geringen Volumens und ihrer hohen Reaktivität sehr pfropffähig sind und die Wechselwirkungen zwischen Grundgerüst und den sulfonierten Monomeren verbessern können.

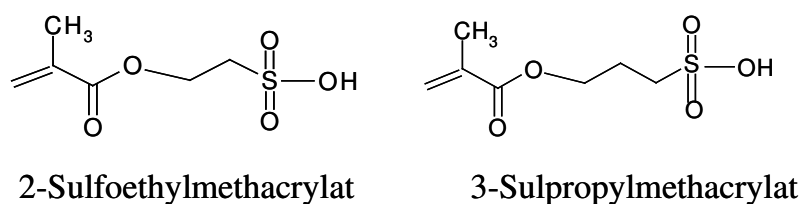


Abb. 4-1: Ausgewählte sulfonierte Monomere

4.2.1 Pfropfpolymerisation von 2-Sulfoethylmethacrylat (2-SEM) und Methylmethacrylat (MMA)

Polymerisationen von 2-Sulfoethylmethacrylat (2-SEM) wurden bisher wenig untersucht. Literaturbekannt ist die Copolymerisation von 2-SEM mit Methylmethacrylat (MMA) oder Ethylmethacrylat (EMA) [125, 126].

Aufgrund der hohen Pffropffähigkeit und der strukturell bedingten Stabilität gegen chemische Angriffe ist Methylmethacrylat (MMA) ein geeignetes Comonomer für die Pffropfreaktion von 2-SEM auf ETFE- und FEP - Folien. Durch den hohen Preis von 2-SEM im Vergleich zu anderen sulfonierten Monomeren wurden nur zwei Polymerisationen mit unterschiedlichen Monomerverhältnissen durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 4-1 dargestellt.

Tab. 4.1: Polymerisationsbedingungen für die Pffropfpolymerisation von 2-SEM mit MMA

Monomer	Monomerverhältnis [mol-%]	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
MMA	100	60	THF
2-SEM/MMA	20/80	60	THF
2-SEM/MMA	40/60	60	THF

Die Pffropfreaktion ließ sich FTIR - spektroskopisch über die OH-Valenzschwingung der Sulfonsäuregruppe bei einer Wellenzahl von 3000 cm^{-1} nachweisen. Die C=O-Valenzschwingungen der Carbonylgruppen von 2-SEM und MMA, bei einer Wellenzahl von ca. 1720 cm^{-1} , konnten nicht zur Unterscheidung der beiden Monomereinheiten genutzt werden [127].

Abbildung 4-2 zeigt das Pffropfverhalten von 2-SEM/ MMA auf FEP- und ETFE - Folien. Begründet auf einer zunehmenden Unverträglichkeit von 2-SEM mit dem Foliengrundgerüst, ist mit steigendem 2-SEM-Anteil ein sinkender Pffropfgrad zu beobachten. Insbesondere bei FEP ist dieser Effekt deutlich ausgeprägt. Der Gehalt an sulfonierten Methacrylaten wurde generell durch Titration mit NaCl bestimmt und für ausgewählte Folien mit Hilfe der Elementaranalyse bestätigt.

Bei einer Einsatzmenge von 20 mol-% 2-SEM im Ansatz konnte für ETFE-g-P(2-SEM-co-MMA) bei einem Pffropfgrad von 179 mol-% eine IEC von 0,2 meq/g bestimmt werden. Das entspricht einem Anteil von 6 mol-% 2-SEM im Pffropfpolymer. Auf FEP-Folien wurden keine Sulfonsäuregruppen gefunden.

Eine Erhöhung des 2-SEM-Anteils auf 40 mol-% im Ansatz führt bei ETFE -Folien zu einer deutlichen Zunahme an Sulfonsäuregruppen im Pffropfpolymer. Bei einem Pffropfgrad von 160 mol-% und einer IEC von 0,9 meq/ g ergab sich ein Anteil von 17 mol-% 2-SEM im Pffropfpolymer. Auf FEP - Folien wurden 14 mol-% 2-SEM gefunden.

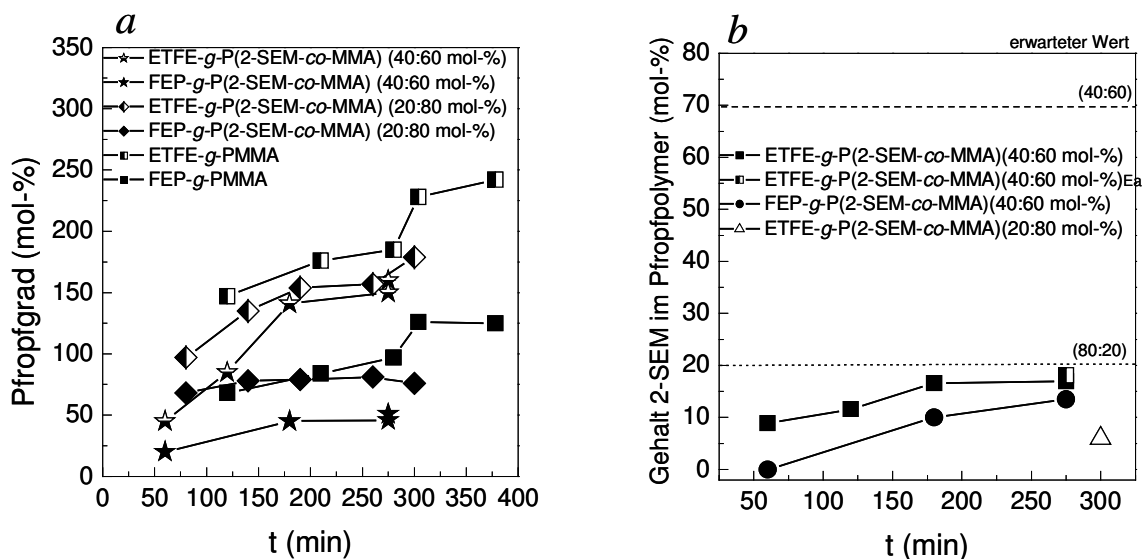


Abb. 4-2: *a*: Einfluss der Reaktionszeit auf den Pfropfgrad bei der Pfropfpolymerisation von 2-SEM/MMA (40:60 mol-%, 20:80 mol-% und 100 mol-% MMA) auf ETFE-, FEP - Folien; *b*: Entwicklung des 2-SEM - Gehaltes im Pfropfpolymer über die Reaktionszeit; Ea Elementaranalyse; Reaktionstemperatur 60 °C; Lösungsmittel THF; Bestrahlungsdosis 50 kGy

In der Literatur ist beschrieben, dass bei der Copolymerisation von 2-SEM mit MMA oder EMA in Lösung (2-SEM : EMA ($r_1 = 2,0$; $r_2 = 1,0$)) [125] ein statistisches Copolymer entsteht. Nach diesen Copolymerisationsparametern sollte der Anteil von 2-SEM im Copolymeren etwas höher sein, als der Anteil in der Reaktionsmischung (siehe Abb. 4-2b). Dies konnte für die hier untersuchten Pfropfcopolymere nicht gefunden werden, bei denen stets weniger 2-SEM im Vergleich zum Ansatz eingebaut wird. Auch für die Pfropfpolymerisationen von NVP/ PSSS und NPI/ S wurde in unseren Arbeitskreis bei der strahlungsinduzierten Pfropfcopolymerisation ein abweichendes Copolymerisationsverhalten gefunden [120]. Die Ursache kann auf Faktoren, wie z.B. die Verträglichkeit der Monomere mit dem Grundgerüst und das Volumen der Monomere, zurückgeführt werden.

Bei der Betrachtung der Zusammensetzung des Pfropfpolymer über die Reaktionszeit ist zu beobachten (Abb. 4 - 2 b), dass der Anteil an sulfonierten Methacrylaten mit steigender Reaktionszeit zunimmt. Analog zur Pfropfcopolymerisation von Styrol und AN [128] ist eine Bevorzugung kleiner Monomere in den ersten Polymerisationsschritten denkbar. Aus diesem Grund pfropfen am Anfang der Polymerisation nur MMA - Einheiten, die die Oberfläche des Grundgerüsts

hydrophilieren und somit die Verträglichkeit mit 2-SEM erhöhen. Zusätzlich werden mit zunehmender Pffropfung die Grundgerüstketten auseinandergedrückt und somit mehr Raum für die größeren 2-SEM - Monomere geschaffen.

4.2.2 Pffropfpolymerisation von 3-Sulfopropylmethacrylat Kaliumsalz (3-SPM)

3-Sulfopropylmethacrylat Kaliumsalz (3-SPM) ist ein preiswertes, wasserlösliches Monomer mit stabiler Methacrylatstruktur. Es kann nicht nur zur Herstellung von Brennstoffzellenmembranen eingesetzt werden, sondern wird auch für Kationenaustauschermembranen, die z. B. als Biomaterial die in der Absorption von Proteinen zur Anwendung kommen können, verwendet [129].

Basierend auf der Idee, dass kleine hydrophile Monomere geeignete Comonomere für die Pffropfpolymerisation von sulfonierten Methacrylaten darstellen, wurde eine Reihe von unterschiedlichen Monomeren, z.B. Acrylnitril (AN), Methylmethacrylat (MMA), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), N-Vinylformamid (NVF) und Vinylacetat (VAc) in Pffropfpolymerisationen auf FEP und ETFE untersucht.

Bei der Copolymerisation von 3-SPM auf ETFE konnten nur mit VAc und NVF nicht aber mit AN, MMA, und HEMA sulfonierte Monomereinheiten im Pffropfpolymer nachgewiesen werden. Eine Copolymerisation von 3-SPM auf FEP- Folien war nicht möglich, weil die Verträglichkeit zwischen dem FEP - Grundgerüst und den hydrophilen 3-SPM wahrscheinlich so gering ist, dass eine Pffropfpolymerisation verhindert wird. Aus diesem Grund wurde nur die Pffropfpolymerisation auf ETFE - Folien weiter verfolgt.

Pffropfcopolymerisation von 3-Sulfopropylmethacrylat Kaliumsalz (3-SPM)/ Vinylacetat (VAc)

3-SPM ist ein Salz mit einem sehr hohen Molekulargewicht, welches sich nur in Wasser und Methanol löst. Versuche zur Polymerisation von 3-SPM mit VAc in Wasser führten zu keinem Pffropfpolymer. Im Gegensatz dazu war in Methanol eine Pffropfpolymerisation möglich. Aufgrund der geringen Löslichkeit von 3-SPM in Methanol konnten nur Pffropfpolymerisationen mit niedrigen 3-SPM - Konzentrationen durchgeführt werden. Als Einsatzmengen wurden 4; 7; 10 und 12 mol-% 3-SPM gewählt. Ab höheren 3-SPM-Konzentrationen wird im Reaktor eine deutliche Gelbildung beobachtet. Dabei findet keine Pffropfpolymerisation auf den Folien statt.

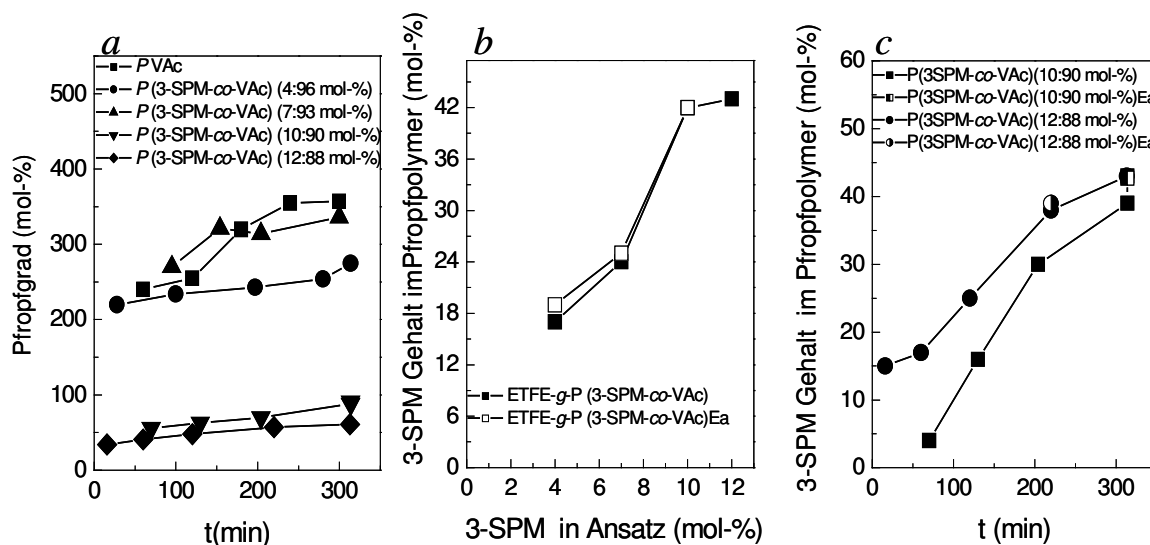


Abb. 4-3: a: Einfluss der Reaktionszeit auf die Pfropfpolymerisation von 3-SPM/VAc auf ETFE-Folien; b: Entwicklung des 3-SPM Gehaltes im Pfropfpolymer mit steigendem Anteil von 3-SPM im Ansatz; c: Entwicklung des 3-SPM Gehaltes im Pfropfpolymer über die Reaktionszeit; 3-SPM im Ansatz (10 mol-%, 12 mol-%); Reaktionstemperatur 60 °C; Lösungsmittel: Methanol; Ea: Elementar-analyse

Die Pfropfreaktion wurde über FTIR - Spektroskopie anhand der C=O-Valenzschwingungsbande des VAc bei Wellenzahlen von 1739 cm^{-1} und der C=O-Valenzschwingungsbande des 3-SPM Wellenzahlen von bei 1719 cm^{-1} verfolgt [127].

Wie in Abbildung 4-3 a dargestellt, sinkt der Pfropfgrad mit steigender Konzentration von 3-SPM im Ansatz, weil die Anzahl von hoch hydratisierten, sulfonierten Monomeren, die mit dem Grundgerüst unverträglich sind, in der Reaktionslösung und auf der Oberfläche der ETFE - Folien zunimmt.

In Abbildung 4-3 b ist der Anteil von 3-SPM im Pfropfpolymer gegen den Anteil von 3- SPM im Ansatz aufgetragen. Im Vergleich zum Ansatz wurde im Pfropfpolymer ein höherer Gehalt an 3-SPM gefunden. Generell wird bei der Copolymerisation von VAc mit Methacrylaten der Einbau von Methacrylaten deutlich bevorzugt [130], wie die Copolymerisationsparameter am Beispiel von AMPS/ VAc ($r_1 = 11,6$; $r_2 = 0,05$) [131] zeigen.

In Abb.4-3 c ist die Entwicklung des 3-SPM - Gehaltes im Pfropfpolymer über die Reaktionszeit dargestellt. Zu Beginn der Pfropfpolymerisation ist der Anteil an sulfonierten Methacrylat im Pfropfpolymer niedrig, steigt jedoch sehr schnell im

weiteren Polymerisationsverlauf. Ähnlich dem Pffropfverhalten von 2-SEM/ MMA wird die Pffropfpolymerisation von VAc auf das hydrophobe ETFE - Gerüst anfänglich bevorzugt. Dabei verändert sich die Oberfläche der Folien soweit, dass die Copolymerisation mit 3-SPM möglich wird.

Tabelle 4-2 gibt einen Überblick über die IEC der untersuchten Systeme. Die maximalsten Werte sind für die Membranen mit den höchsten Pffropfgraden bestimmt worden. Da hohe Pffropfgrade negative Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften der Membranen haben, wurden für weitere Charakterisierungen, Membranen mit mittleren Pffropfgraden bei noch ausreichender IEC (3-SPM im Ansatz; 10; 12 mol-%) ausgewählt. Als Referenz dient das kommerziell erhältliche Nafion mit einer IEC von 0,9 meq/g.

Tab. 4-2: *Maximal erreichte Ionenaustauschkapazitäten für unterschiedliche Anteile von 3-SPM in Ansatz*

Membran	PG [mol-%]	IEC [meq/g]
ETFE-g-P(3-SPM-co-VAc) 3-SPM (4%)	234	1,48
ETFE-g-P(3-SPM-co-VAc) 3-SPM (7%)	314	1,99
ETFE-g-P(3-SPM-co-VAc) 3-SPM (10%)	63	1,2
ETFE-g-P(3-SPM-co-VAc) 3-SPM (12%)	57	1,02

Pffropfcopolymerisationen von 3-Sulfopropylmethacrylat Kaliumsalz (3-SPM)/ N-Vinylformamid (NVF)

Die Copolymerisation von NVF mit sulfonierten Monomeren ist literaturbekannt [130]. Jedoch wurde die Copolymerisation mit 3-SPM bisher noch nicht untersucht. Auch Pffropfpolymerisationen von NVF mit sulfonierten Monomeren sind nicht in der Literatur beschrieben.

Aufgrund der guten Löslichkeit von 3-SPM in Wasser wurde die Pffropfcopolymerisation mit NVF in Wasser durchgeführt und das Produkt mit Hilfe von FTIR – Spektroskopie über die C=O-Valenzschwingung der Amide bei Wellenzahlen von 1665 cm^{-1} und über die C=O-Valenzschwingung der Methacrylate bei Wellenzahlen von 1719 cm^{-1} charakterisiert (siehe Anhang 7.1.1).

Wie in Abbildung 4-4 a dargestellt, wurden mit größer werdendem 3-SPM - Anteil im Ansatz sinkende Pffropfgrade beobachtet. Im Gegensatz zu anderen im Rahmen der Arbeit untersuchten Systemen, bleibt der Anteil von 3-SPM im Pffropfpolymer über die

Polymerisationszeit betrachtet nahezu konstant und nimmt nach Abbildung 4-4 c mit steigendem Anteil im Polymerisationsgemisch im Pffropfpolymer ebenfalls zu.

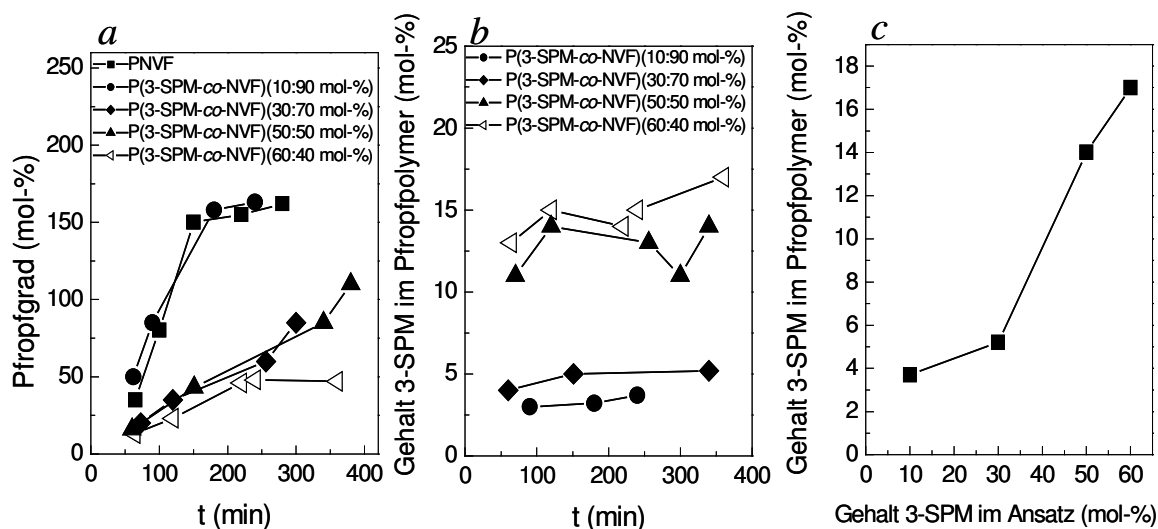


Abb. 4-4: a: Einfluss der Reaktionszeit auf die Pffropfpolymerisation von 3-SPM/NVF auf ETFE – Folien; b: Entwicklung des 3-SPM Gehaltes im Pffropfpolymer über die Reaktionszeit; c: Einfluss des Anteils von 3-SPM im Ansatz auf den Gehalt im Pffropfpolymer; Reaktionstemperatur 60 °C; Lösungsmittel Methanol

Trotz eines Gehaltes von 60 mol-% 3-SPM im Ansatz konnte nur eine maximale IEC von 0,7 meq/g bestimmt werden, was einem Anteil von 18 mol-% 3-SPM im Pffropfpolymer entspricht.

Mit einer IEC von 0,7 meq/g sind die auf diesem Weg erhältlichen Membranen von hohem Interesse, da nach einer einfachen Hydrolyse des NVF zu NVAm sich die Möglichkeit bietet, bipolare Membranen herzustellen. Diese bilden in nichtwässrigen Systemen neuartige, protonleitfähige Polymere. Die Leitfähigkeit basiert auf einem intermolekularen Protonentransfer zwischen NVAm als Elektronendonator und den Sulfonsäuregruppen als Elektronenakzeptor. Dabei wandern die Protonen, die aus der Dissoziation der Säurefunktion erzeugt werden, über die freien Elektronenpaare der NVAm-Gruppen. Untersuchungen zur Leitfähigkeit solcher Polyelektrolyten sind aktuell das Thema vieler Forschungsarbeiten [47 - 49].

Zur Synthese dieser Membranen wurde ETFE-g-P(3-SPM-co-NVF) (60mol-% 3-SPM in Ansatz) im basischen Medium hydrolysiert. Die Umsetzung der Amid- zu Aminogruppen ließ sich mit einer qualitativen Analyse für primäre Amine nachweisen. Unter Beibehaltung der Anzahl an Sulfonsäuregruppen kommt es durch

den Massenverlust bei der Hydrolyse zu einer Erhöhung der IEC um 45 % auf $IEC = 1,02 \text{ meq/g}$.

Da diese Systeme nicht Bestandteil dieser Arbeit sind, wurden keine weiteren Versuche und Charakterisierungen durchgeführt.

Fazit:

Die Pffropfpolymerisation von sulfonierten Methacrylaten konnte erfolgreich auf ETFE - Folien durchgeführt werden. Nach diesen Untersuchungen ist das System VAc/ 3-SPM am geeignetsten, um Membranen mit hohen Ionenaustauschkapazitäten von $1,2 \text{ meq/g}$ bei niedrigen Pffropfgraden herzustellen. ETFE-*g*-P(3-SPM-*co*-NVF) kann nach einer Hydrolyse als bipolare Membran genutzt werden.

Die ausführlichen Daten zu den hergestellten Membranen finden sich in Anhang 7.2.1

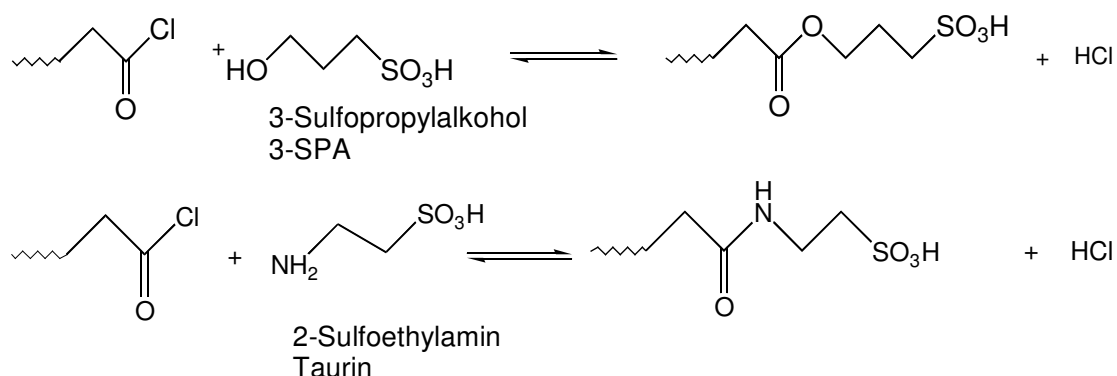
4.3 Polymeranaloge Umsetzungen mit Taurin und 3-Sulfopropylalkohol

Durch strahlungsinduzierte Copolymerisationen von Acrylsäurechlorid oder Maleinsäureanhydrid mit verschiedenen Comonomeren auf ETFE- und FEP - Folien, gefolgt von einem nachträglichen Sulfonierungsschritt mit Taurin oder 3-Sulfopropylalkohol wurden protonleitende Membranen auf Basis von Sulfonsäuregruppen hergestellt. Wie in Schema 4-2 und 4-3 gezeigt, lassen sich in Abhängigkeit vom Sulfonierungsmittel Amid [134]-, Imid- oder Acrylatstrukturen erhalten.

Die Pffropfreaktion von ASCl auf PP und PE mit einer anschließenden Veresterung der Acryloylgruppe wurde von Burillo et al. untersucht, um neuartige lichtempfindliche Azopolymere herzustellen [132, 133].

Aus Vorversuchen war bekannt, dass die Pffropfhomopolymerisation von Acrylsäurechlorid weder in Masse noch in Lösung auf bestrahlten ETFE – und FEP - Folien stattfindet. Diese Ergebnisse stimmen mit Untersuchungen von Burillo et al. [132] überein.

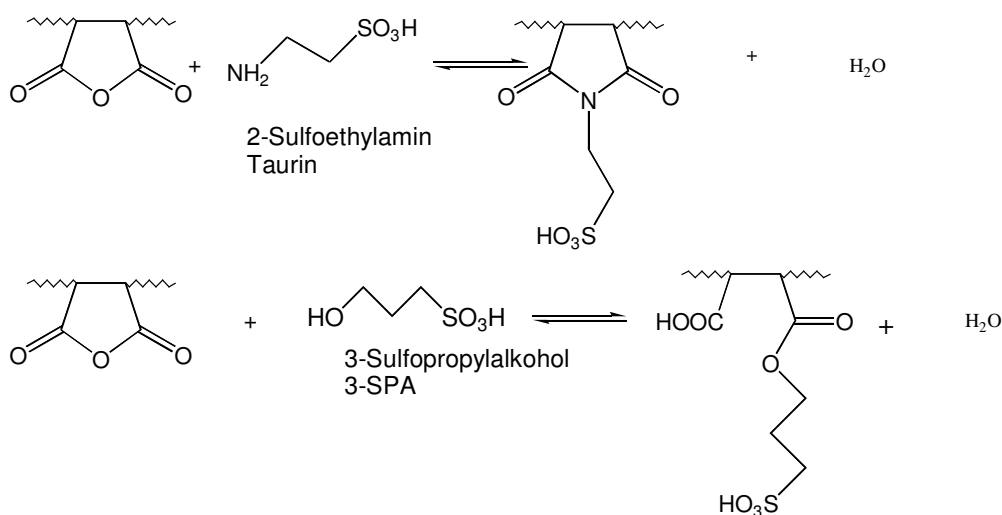
Nur in Anwesenheit von einem Comonomer ist es möglich, ASCl auf Folien aufzubringen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Styrol (S), Methylmethacrylat (MMA) und 4-Vinylpyrrolidon (NVP) als Comonomer ausgewählt. Das Ziel war zunächst die Pffropfpolymerisationen von ASCl bezüglich eines hohen ASCl - Gehaltes zu optimieren und den Einfluss der Comonomere auf die Sulfonierungsreaktion sowie auf die Membranenstabilität zu untersuchen.



Schema 4-2: Polymeranaloge Umsetzungen von gepfropftem ASCl mit Taurin oder 3-Sulfopropylalkohol

Die Pfropfcopolymerisation von Maleinsäureanhydrid (MSA) auf ETFE – und FEP-Folien ist nicht literaturbekannt.

Die Umsetzung von Anhydriden mit Aminen und Hydroxyfunktionen ist eine gut beschriebene und mit hohen Ausbeuten verlaufende Reaktion [135]. Polymeranaloge Umsetzungen von S/MSA Copolymeren mit verschiedenen aminofunktionalisierten Reaktanden wurden bereits in unserem Arbeitskreis untersucht [136, 137]. Wie in Schema-4.3 dargestellt, bilden sich je nach Funktionalität sehr stabile Imid - bzw. Acrylat - Strukturen.



Schema 4-3: Polymeranaloge Umsetzungen von gepfropftem MSA mit Taurin oder 3-Sulfopropylalkohol

4.3.1 Pfropfcopolymerisation von ASCI/ S

Die Pfropfreaktionen wurden in trockenem Dioxan durchgeführt. Bei Anwesenheit von S verläuft die Pfropfpolymerisation schnell und mit sehr hohen Umsätzen. Die Reaktion ist durch das Auftreten der C=O-Valenzschwingungsbande des ASCI bei einer Wellenlänge von 1794 cm^{-1} sowie über die Absorptionsbande der $=\text{C}-\text{H}$ -Deformationsschwingung des Styrols bei Wellenzahlen von 751 cm^{-1} und 699 cm^{-1} über FTIR – Spektroskopie nachweisbar (siehe Anhang 7.1.2) [138]. Mit zunehmender Reaktionszeit steigt der Pfropfgrad. Bedingt durch das Donor – Akzeptor - System werden bereits ab einem Anteil von 20 mol-% Styrol im Ansatz deutlich höhere Pfropfgrade erreicht, als bei der Pfropfpolymerisation von Styrol unter identischen Bedingungen. Weiterhin ist es denkbar, dass die Unverträglichkeit zwischen den Folien und dem ASCI in den ersten Schritten der Pfropfpolymerisation durch S verbessert wird und somit die reaktiven und kleinen ASCI - Monomereinheiten in das Pfropfpolymer eingebaut werden.

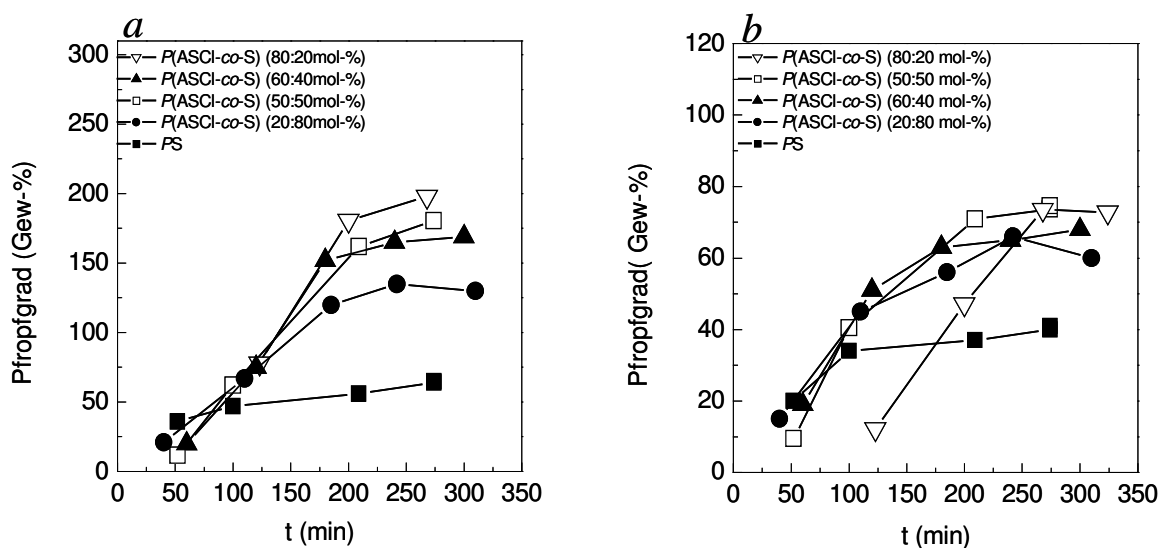


Abb. 4-5: a: Einfluss der Reaktionszeit auf den Pfropfgrad von ETFE-g-P(ASCI-co-S) bei unterschiedlichen Molverhältnissen im Ansatz; b: Einfluss der Reaktionszeit auf den Pfropfgrad von FEP-g-P(ASCI-co-S) bei unterschiedlichen Molverhältnissen im Ansatz; Reaktionstemperatur $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; Lösungsmittel Dioxan; Bestrahlungsdosis 50 kGy

Wie in Abbildung 4-5a dargestellt, werden auf ETFE – Folien die höchsten Pfropfgrade bei einem Anteil von 80 mol-% ASCI im Ansatz gefunden. Bei FEP -

Folien (Abb. 4-5b) betrug der maximale Pfropfgrad 78 Gew.-% bei einem Molverhältnis von ASCl : S von 50 : 50 mol-% im Ansatz. Auf beiden Folien ließen sich in der Copolymerisation wesentlich höhere Pfropfgrade erhalten, als in der Homopolymerisation von Styrol.

Zur genauen Untersuchung der Zusammensetzung des Pfropfpolymers wurden die Membranen in eine 0,1N NaOH - Lösung über einen Zeitraum von 5 h bei einer Temperatur von 60 °C eingelegt, um das Säurechlorid in Acrylsäure umzuwandeln. Der Anteil von ASCl kann über eine NaOH - Titration bestimmt werden. Zur Überprüfung der Titrationsergebnisse lässt sich der Massenverlust während der Hydrolyse nutzen. Beide Werte stimmten in der Regel sehr gut überein.

Nicht alle untersuchten Systeme zeigten die aus den r-Werten abzuleitenden Copolymerzusammensetzungen, wie in Tabelle 4-3 dargestellt ist. Für ETFE-g-ASCl-co-S ($r_{\text{ASCl}}=0,02$, $r_{\text{S}}=0,1$) [139] ist die Übereinstimmung am größten und der Anteil an ASCl im Pfropfpolymer ca. 50 mol-%. Daraus lässt sich schließen, dass ASCl als kleines Monomer wenig diffusionskontrolliert pfropfcopolymerisiert.

Tab. 4-3: Ergebnisse der Untersuchungen zur Zusammensetzung der Pfropfpolymere bei der Pfropfpolymerisation von ASCl/ S auf ETFE und FEP; Reaktionstemperatur 60 °C; Lösungsmittel Dioxan; Bestrahlungsdosis 50 kGy

Membran	Anteil ASCl auf ETFE (mol-%)	Anteil ASCl auf FEP (mol-%)	Anteil ASCl nach r- Werten (mol-%)
MP13-(ASCl-co-S) (80:20 mol-%)	51	38	51
MP20-(ASCl-co-S) (60:40 mol-%)	48	40	49
MP15-(ASCl-co-S) (50:50 mol-%)	52	36	48
MP19-(ASCl-co-S) (20:80 mol-%)	46	33	41

Für die Pfropfpolymerisationen auf FEP ist der molare Anteil von ASCl in dem hier untersuchten Bereich generell kleiner als 50 mol-%. Die Gründe liegen in einem veränderten Copolymerisationsverhalten bei strahlungsinduzierten Pfropfreaktionen, bei denen das Volumen der Monomere [120] sowie die Wechselwirkungen zwischen Monomer und Grundgerüsten eine entscheidende Rolle spielen [60, 75, 120].

4.3.2 Pfropfcopolymerisation von ASCl/ MMA

Die Pfropfpolymerisation von ASCl und MMA konnte über FTIR - Spektroskopie anhand der Absorptionsbande der C=O-Valenzschwingung des MMA bei einer Wellenzahl von 1719 cm^{-1} sowie der C=O-Valenzschwingung des Acrylsäurechlorides bei einer Wellenzahl von 1800 cm^{-1} nachgewiesen werden [127] (siehe Anhang 7.1.2). Wie zu erwarten, steigt der Pfropfgrad von ASCl/ MMA auf FEP- und ETFE- Folien über die Reaktionszeit (siehe Abbildung 4–6). Die höchsten Pfropfgrade ließen sich für die Homopolymerisation von MMA in Dioxan beobachten. Mit Zunahme des Anteils von ASCl im Ansatz sinkt der Pfropfgrad. Nach den Copolymerisationsparametern für ASCl : MMA ($r_1=1,510$; $r_2=0,480$) [139] sollte ASCl bevorzugt eingebaut werden. Dieses wurde erst ab 60 mol-% ASCl im Ansatz gefunden, jedoch nicht in dem Maße, wie die r -Werte vermuten lassen. Trotzdem erwies sich dieses System als optimal, um hohe Anteile von ASCl auf ETFE- und FEP- Folien aufzubringen. Bei 90 mol-% ASCl im Polymerisationsgemisch wurden bei niedrigen Pfropfgraden Produkte mit 65 mol-% ASCl auf FEP und 60 mol-% ASCl auf ETFE erhalten.

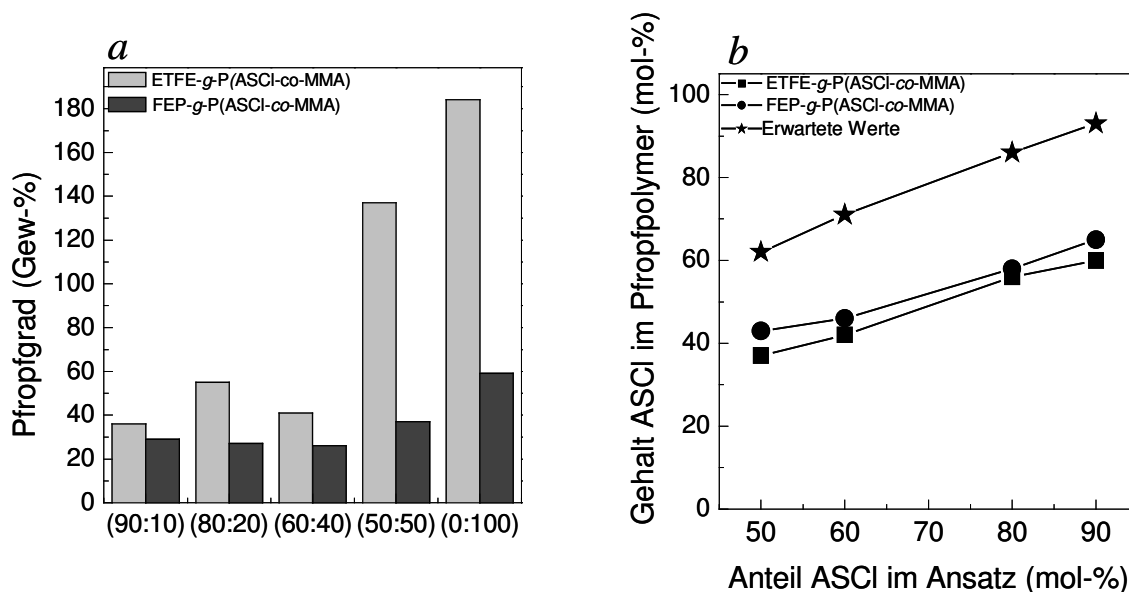


Abb. 4-6: a: Erreichter Endpfropfgrad bei der Pfpfpolymerisation von ASCl-co-MMA auf ETFE- und FEP-Folien in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im Ansatz; b: Anteil von ASCl im Pfpfpolymer in Abhängigkeit des ASCl - Anteils im Ansatz und nach Mayo-Lewis; Reaktionstemperatur 60 °C; Bestrahlungsdosis = 50 kGy

4.3.3 Pfpfpcopolymerisation von ASCl/ NVP

Bei der Pfpfpcopolymerisation von ASCl mit NVP ($r_1 = 0,150$; $r_2 = 0,040$) [139] sollte der Kreuzwachstumsschritt bevorzugt werden. Analog dem System S/ ASCl wird bei 50 mol-% ASCl ein Maximum im Pfpfgrad erhalten. Die Untersuchung der Zusammensetzung des Pfpfpcopolymers ergab, dass weniger ASCl im Pfpfpolymer gefunden wurde, als sich mit Hilfe der Copolymerisationsparameter für eine Lösungspolymerisation nach Mayo-Lewis berechnen lässt. Der Anteil an ASCl blieb relativ konstant über den untersuchten Bereich und liegt bei ETFE-g-P(ASCl-co-NVP) und FEP-g-P(ASCl-co-NVP) zwischen 32 – 40 mol-%.

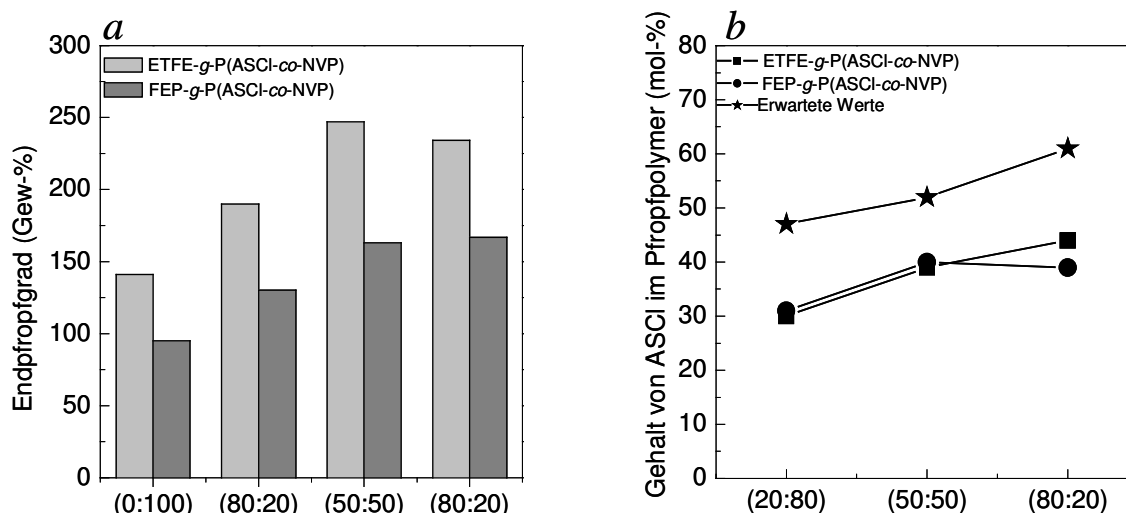


Abb. 4-7: a: Erreichter Endpfropfgrad bei der Pfropfpolymerisation von ASCl-co-NVP auf ETFE- und FEP-Folien; b: Anteil von ASCl im Pfropfpolymer in Abhängigkeit des ASCl - Anteils im Ansatz; Berechnete Werte nach Mayo-Lewis; Reaktionstemperatur 60 °C; Bestrahlungsdosis = 50 kGy

4.3.4 Pfropfcopolymerisation von MSA/ S

Maleinsäureanhydrid, welches nicht radikalisch homopolymerisiert, bildet mit Monomeren, wie Styrol, VAc oder NVP sehr schnell polymerisierende Donor – Akzeptor - Systeme. Es wurde versucht dieses Verhalten zu nutzen, um hohe Anteile an MSA auf den Folien einzuführen. Diese MSA - Einheiten bilden die Basis für nachträgliche polymeranaloge Umsetzungen mit Taurin oder 3-SPA.

Die Pfropfpolymerisation von S/MSA auf ETFE- und FEP - Folien wurde durch FTIR – Spektroskopie über die beiden C=O-Valenzschwingungsbanden des MSA bei Wellenzahlen von 1845cm^{-1} und 1782cm^{-1} sowie über die =C-H-Deformationsschwingungsbanden des Styrols bei Wellenzahlen von 751cm^{-1} und 699cm^{-1} verfolgt (siehe Anhang 7.1.2) [127, 138].

Da MSA aufgrund seines Volumens sterisch anspruchsvoll ist, konnte durch die Verwendung eines Donor – Akzeptor – Systems keine wesentliche Änderung des Pfropfgrades in Bezug zur Pfropfhomopolymerisation von Styrol beobachtet werden. Zur Untersuchung der Zusammensetzung wurden die Membranen 6 h bei einer Temperatur 80 °C mit einer 1 N NaOH - Lösung behandelt, um die Anhydride in das Natriumsalz der Maleinsäure zu überführen. Im Anschluss erfolgte eine Titration des Natriumsalzes gegen Schwefelsäure.

Für ETFE-*g*-P(MSA-*co*-S) betrug der MSA - Anteil im Pfropfcopolymer 42 mol-% und für FEP-*g*-P(MSA-*co*-S) 38 mol-% (siehe Abbildung 4-8b).

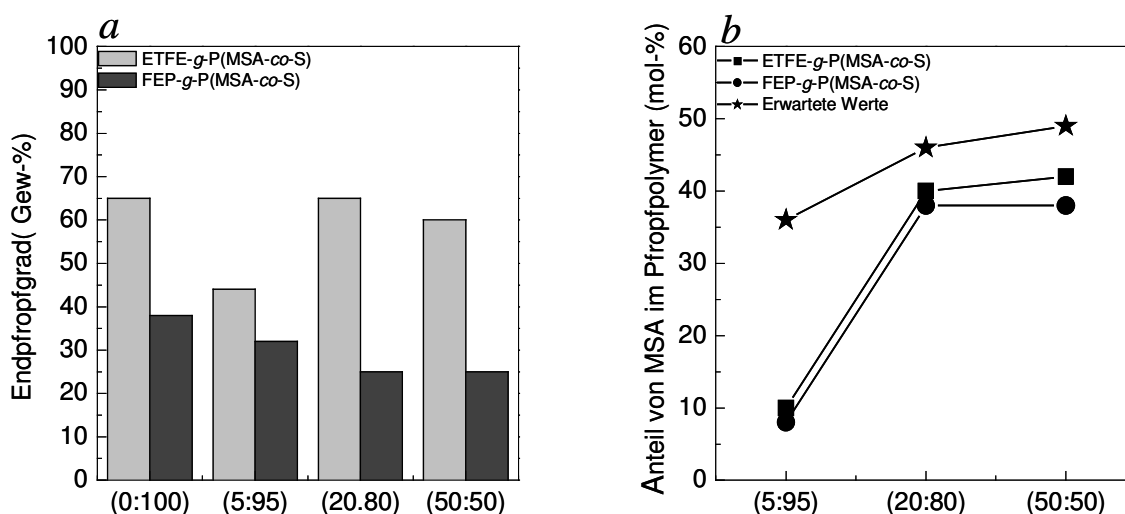


Abb. 4-8: a: Erreichter Endpfropfgrad bei der Pfropfpolymerisation von MSA-*co*-S auf ETFE- und FEP- Folien; b: Anteil von MSA im Pfropfcopolymer mit steigenden MSA - Anteil im Ansatz; Theoretische Werte berechnet nach Mayo-Lewis; Reaktionstemperatur 60 °C; Bestrahlungsdosis = 50 kGy

4.3.5 Pfropfcopolymerisation von MSA/ MMA

Nach den Copolymerisationsparametern für MMA/ MSA ($r_1 = 3,850$; $r_2 = 0,020$) [139] ist es auf diesem Weg möglich MSA -Einheiten auf den Folien einzuführen. Allerdings wird bei dieser Copolymerisation MMA deutlich bevorzugt in das Pfropfcopolymer eingebaut. Wie zu erwarten, sinken mit steigendem MSA - Anteil im Ansatz die Pfropfgrade und die Polymerisation wird langsamer. Bei einem Verhältnis von MSA : MMA von 70 : 30 mol-% konnten nach 3 h Reaktionszeit lediglich Pfropfgrade von 50 Gew.-% erreicht werden. Der höchstmögliche MSA - Anteil betrug 12 mol-% für ETFE-*g*-P(MSA-*co*-MMA) und 10 mol-% FEP-*g*-P(MSA-*co*-MMA) bei 70 mol-% MSA im Ansatz. Dieser ist deutlich niedriger, als der anhand der Copolymerisationsparameter berechnete MSA - Anteil nach Mayo-Lewis für eine Lösungspolymerisation (siehe Abbildung 4-9).

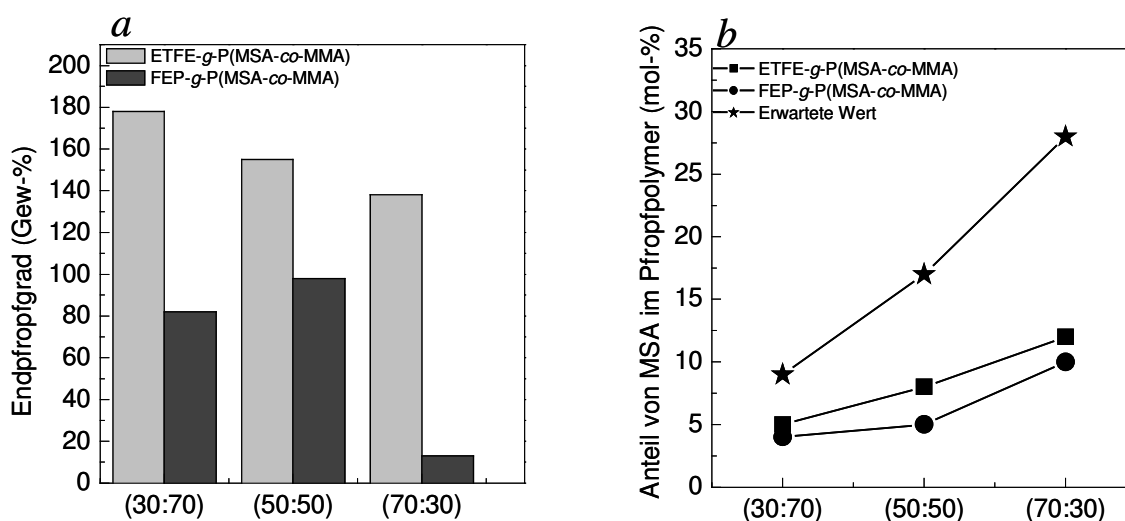


Abb. 4-9: a: Erreichter Endpfropfgrad bei der Pfropfpolymerisation von MSA-co-MMA auf ETFE- und FEP- Folien; b: Anteil von MSA im Pfropfpolymer mit steigenden MSA - Anteil im Ansatz; Theoretische Werte berechnet nach Mayo-Lewis; Reaktionstemperatur 60 °C; Bestrahlungsdosis = 50 kGy

Die geringen MSA – Gehalte im Copolymer sollten auf ungünstige Wechselwirkungen zwischen MSA und dem Foliengrundgerüst sowie auf eine Diffusionskontrolle der sterisch anspruchsvollen MSA-Monomere während der Polymerisation zurückzuführen sein.

4.3.6 Sulfonierungsreaktion mit Taurin und 3-Sulfopropylalkohol

Da die synthetisierten Pfropfcopolymere keine protonenleitenden Gruppen tragen, müssen diese in einem separaten Arbeitsgang eingeführt werden. Als Sulfonierungsmittel kamen Taurin und 3-Sulfopropylalkohol zur Anwendung. Reaktionen zwischen Taurin und Säurechloriden sind bisher gut auf dem Gebiet der Medizin untersucht worden [135].

Das Natriumsalz von Taurin ist nur in Wasser löslich, so dass eine Konkurrenz zwischen der Reaktion der Aminogruppe des Taurines mit der Säurechloridgruppe des ASCl, bzw. mit dem Maleinsäureanhydrid sowie der Reaktion von Wasser und diesen reaktiven Gruppen besteht.

Durch die Nutzung von Dioxan oder THF zur Quellung der Folien und der damit verbundenen erleichterten Diffusion des Taurins konnte bei der polymeranaloge

Umsetzung mit gesättigter Taurin - Na - Lösung der Umsatz erhöht werden. Die Bestimmung des Umsatzes der Sulfonierungsreaktion erfolgte durch eine selektive Titration mit einer NaCl - Lösung.

Während der Reaktion wurde versucht den pH - Wert der Lösung neutral zu halten. Dabei war der Einsatz von zusätzlicher NaOH nicht nötig, da trotz eines 100 %igen Umsatzes nur kleine Mengen an HCl bei der Reaktion mit den Säurechloriden erzeugt werden. Die polymeranaloge Umsetzung von gepfropften FEP - Folien verlief in den meisten Fällen mit sehr niedrigem Umsatz, was auf eine schlechte Diffusion des Sulfonierungsmittels in die Folien zurückzuführen ist. Die Nebenreaktion mit Wasser zur Acrylsäure bzw. zur Maleinsäure wird begünstigt.

Wie in Tabelle 4-4 dargestellt, hat das Comonomer einen großen Einfluss auf den Umsatz. Dieser sinkt von MMA über S zu NVP. Offensichtlich spielt das Volumen der Comonomere eine wichtige Rolle bei der Diffusion des Taurins durch die Folie bis zu den reaktiven ASCl - Einheiten. Auch die Hydrophilie der Comonomere ist von Bedeutung. Von den hier untersuchten Systemen besitzt NVP die höchste Hydrophilie. Möglicherweise reagieren die gepfropften ASCl - Einheiten schneller mit den Wassermolekülen der Hydrathülle von benachbarten NVP - Einheiten als mit Taurin.

Tab. 4-4: Ergebnisse der Sulfonierungsreaktion mit Taurin in gesättigter Taurin - Na - Lösung und Dioxan; Reaktionstemperatur 60 °C, Reaktionszeit 6 h

Membran	Gehalt an Sulfonsäuregruppen (mmol/g)	Umsatz (mol-%)	IEC (meq/g)
ETFE-g-P(ASCl-co-S)	0,6	26	2,1
ETFE-g-P(ASCl-co-NVP)	0,2	11	1,6
ETFE-g-P(ASCl-co-MMA)	0,8	40	1,9
ETFE-g-P(MSA-co-MMA)	0,6	85	0,8
ETFE-g-P(MSA-co-S)	0,8	61	1,2

Der Gehalt an Sulfonsäuregruppen nach der Reaktion mit Taurin betrug je nach System zwischen 0,2 – 0,8 mmol/ g. Damit sind die erhaltenen Werte niedriger als bei Nafion® (0,9mmol/g).

Als weiteres Sulfonierungsmittel kam 3-Hydroxypropylsulfonsäure (3-SPA) zum Einsatz. Die Reaktionen wurden mit Dioxan als Quellungsmittel bei einer Temperatur von 60 °C durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst. Bei der Sulfonierungsreaktion mit 3-SPA konnte eine vergleichbare

Tendenz wie in den Reaktionen mit Taurin beobachtet werden. Je größer das verwendete Comonomer ist, desto niedriger werden die Umsätze.

Tab. 4-5: Ergebnisse der Sulfonierungsreaktion mit 3-SPA in Dioxan; Reaktionstemperatur 60 °C, Reaktionszeit 6 h

Membran	Gehalt an Sulfonsäuregruppen (mmol/g)	Umsatz (mol-%)	IEC (meq/g)
ETFE-g-P(ASCl-co-S)	1	43	2,4
ETFE-g-P(ASCl-co-NVP)	0,35	22	1,6
ETFE-g-P(ASCl-co-MMA)	1,2	82	1,5
ETFE-g-P(MSA-co-MMA)	0,6	85	0,8
ETFE-g-P(MSA-co-S)	0,9	70	1,2

Durch die Nutzung von 3-SPA als Sulfonierungsmittel konnten Membranen auf Basis von ETFE-g-P(ASCl-co-MMA) mit Sulfonsäuregruppengehalten von 1,2 mmol/ g erzeugt werden, die deutlich über denen von Nafion[®] (0,9 mmol/g) liegen.

Fazit:

Es konnten ASCl und MSA in Anwesenheit von Comonomeren gepfropft werden. Dabei reagiert ASCl bei der Pfropfpolymerisation auf ETFE- und FEP - Folien nicht so stark diffusionskontrolliert wie MSA. Die gepfropften Monomere ließen sich in polymeranalogen Reaktionen mit Taurin und Sulfopropylalkohol umsetzen. Das Volumen sowie die Hydrophilie der Comonomere scheinen einen großen Einfluss auf die Sulfonierungsreaktion zu haben. Bei den Umsetzungen mit 3-SPA wurden Membranen mit Sulfonsäuregehalten bis 1,2 mmol/ g hergestellt.

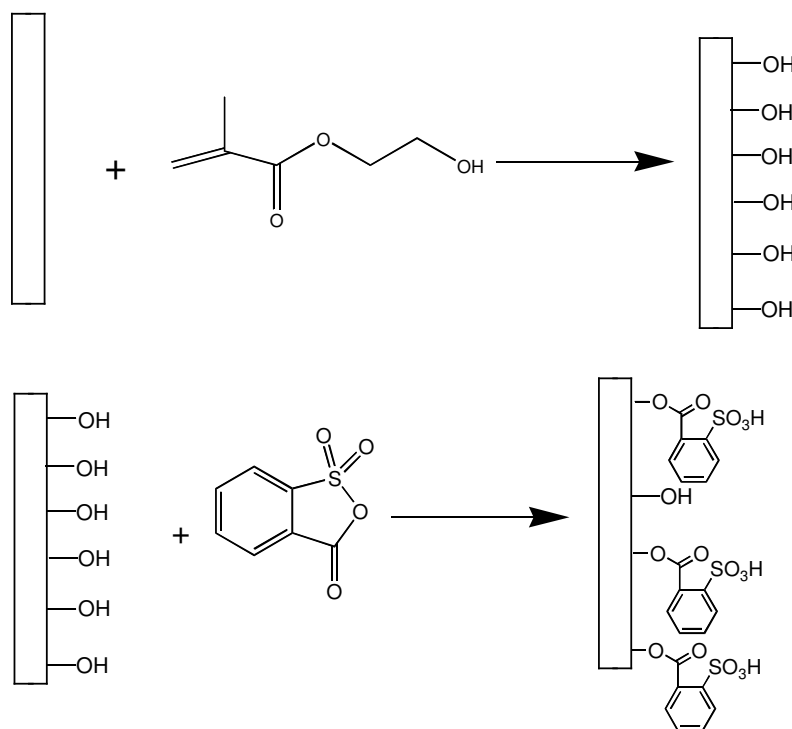
Von den hier untersuchten Systemen bieten sich ETFE-g-P(ASCl-co-MMA) mit Pfropfgraden von 40 Gew.-% sowie ETFE-g-P(MSA-co-S) mit Pfropfgraden von 60 Gew.-% für die Anwendung als Polymerelektrolytmembranen an. Die Membranen erreichen bei niedrigen Pfropfgraden Sulfonsäuregehalte von mindestens 0,6 mmol/ g. Die ausführlichen Daten zu den hergestellten Membranen finden sich in Anhang 7.2.2

4.4 Polymeranaloge Umsetzungen mit Sulfobenzoesäureanhydrid (SBA)

Polymeranaloge Umsetzungen von geeigneten Funktionalitäten, welche über Pfropfpolymerisationen auf den Folien eingeführt wurden, mit Sulfobenzoesäureanhydrid (SBA) stellen eine interessante Möglichkeit dar, Sulfonsäuregruppen auf Folien aufzubringen.

Whitesides et al. [140, 141] und Trinkhaus et al. [142] verwendeten SBA, um wasserlösliche Diphosphine herzustellen. Auch zur Synthese von Polymerelektrolytmembranen wurde SBA genutzt, um Polysulfonmembranen zu sulfonieren. Die Leitfähigkeiten dieser Membranen betrug 32 mS/cm bei einer Temperatur von 60 °C [25]. Wie in Schema 4-4 dargestellt, sind Alkohole und Amine in der Lage mit Anhydriden, unter Bildung von Ester- bzw. Amidgruppen, zu reagieren [143]. Zunächst müssen Monomere gepfropft werden, die Hydroxy- oder Aminfunktionen tragen oder diese Funktionalitäten durch nachfolgende Umsetzungen erzeugt werden.

Im Rahmen der Arbeit wurden N -Vinylformamid (NVF), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Hydroxyethylacrylat (HEA) und Vinylacetat (VAc) gepfropft.

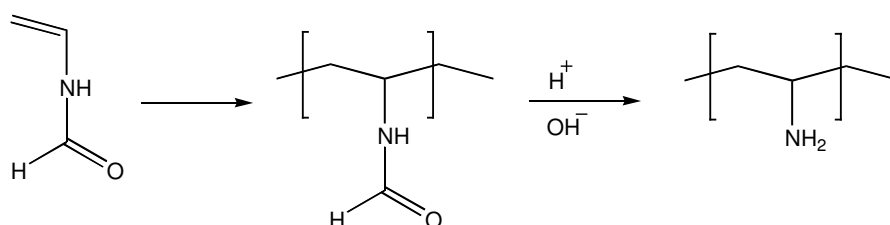


Schema 4-4: Synthese von sulfonierten Membranen durch Reaktion von gepfropften HEMA mit SBA

4.4.1 Pfropfpolymerisationen von NVF und nachfolgende Hydrolyse

NVF ist ein sehr reaktives Monomer, welches in Masse und in Lösung polymerisiert werden kann [144-146]. Das gepfropfte PNVF lässt sich wie in Schema 4-5 gezeigt, durch eine nachträgliche Hydrolyse zu einem reaktionsfähigen Amin umsetzen. Dieses wurde im Rahmen der Arbeit in einem weiteren Schritt mit Sulfobenzoesäureanhydrid zur Reaktion gebracht, um protonenleitende Sulfonsäuregruppen auf den Folien zu erzeugen.

Die Synthese von Membranen, die Aminogruppen tragen, ist in der Literatur wenig beschrieben [147]. Solche Membranen könnten zukünftig in der Abwasserbehandlung, besonders zur Komplexierung von Schwermetallen [148] oder als Grundgerüst für weitere polymeranaloge Umsetzungen verwendet werden.



Schema 4-5: Hydrolyse von PNVF zu PNVAm unter sauren oder basischen Bedingungen

In Abbildung 4-10 sind die Ergebnisse der Pfropfpolymerisation dargestellt. Als Lösungsmittel wurden Tetrahydrofuran (THF) und Wasser verwendet. Bei der Polymerisation auf ETFE – Folien werden in THF Pfropfgrade von über 200 Gew.-% und in Wasser Pfropfgrade von ca. 100 Gew.-% erhalten. Da sich zu hohe Pfropfgrade negativ auf die Membranstabilitäten auswirken [7], wurden alle weiteren Pfropfpolymerisation in Wasser durchgeführt. Zudem ist Wasser ein günstigeres, physiologisch unbedenkliches und umweltfreundlicheres Lösungsmittel.

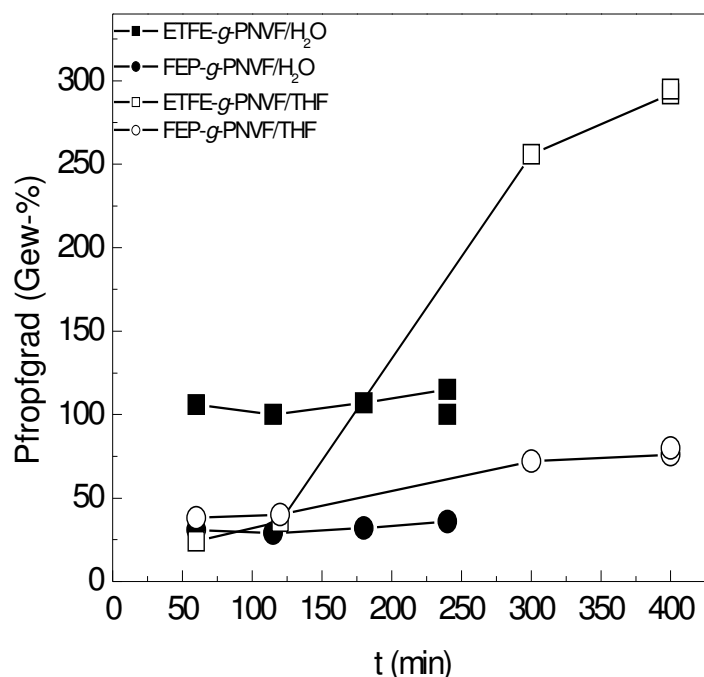


Abb. 4-10: Einfluss des Lösungsmittels auf den Pfropfgrad; Reaktionstemperatur 60 °C; NVF : Lösungsmittel 50:50 (Vol.-%/Vol.-%)

Generell lassen sich bei Pfropfpolymerisationen von NVF auf ETFE höhere Umsätze erreichen als auf FEP. Die Gründe sind in einer größeren Anzahl von Radikalen auf den ETFE – Folien [149], in der höheren Radikalstabilität und in den Wechselwirkungen zwischen dem Foliengrundgerüst und NVF zu sehen.

Hydrolyse-Reaktion der ETFE-g-PNVF - und FEP-g-PNVF - Membranen

Die Hydrolyse von PNVF zu PNVAm wurde unter basischen und unter sauren Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-6 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass bei der basischen Hydrolyse höhere Umsätze erhalten wurden. Durch das Auftreten von abstoßenden Wechselwirkungen zwischen PVAm·HCl und freier HCl während der sauren Hydrolyse kann die zur Reaktion benötigte HCl ab Umsatzwerten von 60 mol-% nicht mehr zu den noch nicht umgesetzten Amidgruppen gelangen.

Eine zu hohe Konzentration von NaOH führt bei der basischen Hydrolyse zu einer Zersetzung des Pfropfpolymeren, aus der eine Schwarzfärbung der Folie sowie starker Massenverlust resultieren.

Die Entstehung der Amingruppen kann über die FTIR - Spektroskopie durch das Verschwinden der Absorptionsbande der C=O-Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von 1680 cm^{-1} und über die NH_2 -Valenzschwingung bei 3362 cm^{-1} verfolgt werden [127,138] (siehe Anhang 7.1.3). Eine naßchemische Analyse auf primäre Amine mit Ninhydrin wurde zusätzlich durchgeführt [138].

Tab. 4-6: Ergebnisse der Hydrolysereaktion; Reaktionstemperatur $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; Reaktionszeit 8 h

Membran	NaOH [5M] Hydrolyse (mol-%)	NaOH [1M] Hydrolyse (mol-%)	HCl [1M] Hydrolyse (mol-%)
ETFE-g-PNVF	Zersetzung	87	75
FEP-g-PNVF	Zersetzung	91	72

4.4.2 Pfropfpolymerisation von VAc und nachfolgende Hydrolyse zu PVOH

Vinylacetat ist ein kleines Monomer, welches sehr gut für Pfropfpolymerisationen auf fluorierte Grundgerüsten geeignet ist [98-150]. Durch nachträgliche Hydrolyse können auf den Folien Hydroxygruppen erzeugt werden [150]. Mit Polyvinylalkohol (PVOH) gepfropfte Membranen lassen sich für die selektive Proteinadsorption sowie für Ultrafiltrations- und Separationsprozesse, insbesondere zur Pervaporation von Ethanol / H_2O – Mischungen, einsetzen [98, 151].

Die Hydroxygruppen des gepfropften PVOH sollen in einer polymeranalogen Umsetzung mit SBA reagieren, um Membranen mit protonenaustauschenden Eigenschaften zu erzeugen. Im Rahmen der Arbeit wurden nur Pfropfpolymerisationen in Masse durchgeführt.

Bei der Polymerisation von VAc auf ETFE werden Pfropfgrade von 220 Gew.-% und auf FEP Pfropfgrade von 50 Gew.-% erreicht (siehe Abbildung 4-11).

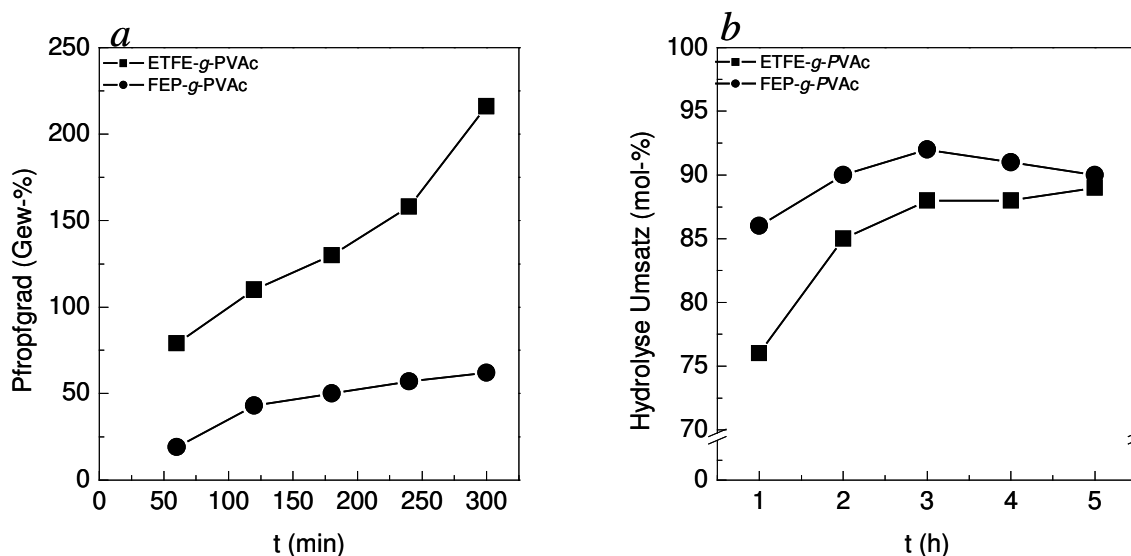
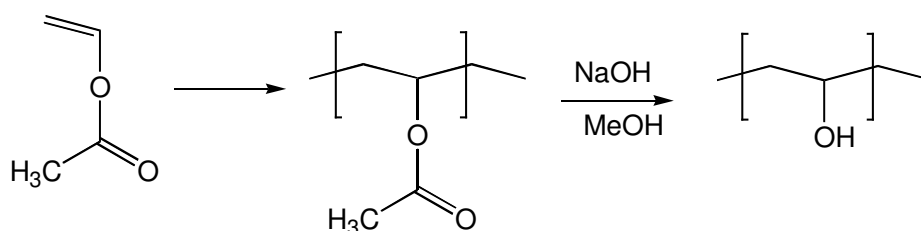


Abb. 4-11: a: Einfluss der Reaktionszeit auf den Pfropfgrad; b: Einfluss der Hydrolysezeit auf den Umsatz; Reaktionstemperatur 60 °C

Hydrolyse der ETFE-g-PVAc und FEP-g-PVAc-Membranen

Zur Hydrolyse der Acetatfunktion wurde, wie in Schema 4-6 gezeigt, eine Natriummethanolatlösung verwendet [143]. Der zeitliche Verlauf der Hydrolyse ließ sich mit Hilfe der FTIR - Spektroskopie über das Verschwinden der C=O - Valenzschwingungsbande der Acetatgruppe bei einer Wellenzahl von 1739 cm^{-1} sowie über die Entstehung einer OH - Valenzschwingungsbande bei einer Wellenzahl von 3354 cm^{-1} verfolgen [127-138] (siehe Anhang 7.1.3).



Schema 4-6: Basische Hydrolyse der VAc - Einheiten

Der Einfluss der Reaktionszeit auf die Hydrolyse ist in Abbildung 4-12 dargestellt. Für ETFE-g-VAc wurde eine längere Hydrolysezeit beobachtet als für FEP-g-VAc. Da dieses einen deutlich niedrigeren Pfropfgrad aufweist, ist eine Abhängigkeit der Hydrolysezeit vom Pfropfgrad denkbar. Bei der Hydrolyse von FEP-g-PVAc betrug der Umsatz über 90 mol-% und war nach zwei Stunden abgeschlossen.

4.4.3 Pfropfpolymerisation von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)

Die Pfropfpolymerisation von HEMA auf nicht fluorierte Grundgerüste ist bereits in der Literatur beschrieben [99, 100, 152]. Ziel der Untersuchungen war die Synthese von biokompatiblen Membranen für medizinische Anwendungen. Tsuneda et al. [124] nutzten diesen Syntheseweg zur Herstellung von Membranen für die Elektrodialyse. Auf dem Gebiet der Brennstoffzellen wird PHEMA als Pfropfpolymer verwendet, um Membranen mit hoher mechanischer Stabilität zu erhalten [153].

Zudem kann durch die Pfropfung von Monomeren, die bereits Hydroxygruppen tragen, der Hydrolyseschritt eingespart werden. Da die Sulfonierungsreaktion mit SBA unter milden Bedingungen verläuft, sind preiswertere und umweltverträglichere nicht fluorierte Folien, die sonst bei der Hydrolyse zersetzt werden würden, als Grundgerüste nutzbar.

Voruntersuchungen zum strahlungsinduzierten Pfropfen auf Folien ergaben, dass die Polymerisationen von HEMA auf ETFE- FEP- und PP-Folien in Substanz mit sehr geringen Pfropfgraden (< 10 Gew.-%) verlaufen. Der Grund dafür liegt an der schlechten Affinität der Monomere zum hydrophoben Grundgerüst. Somit ist der Einsatz von Lösungsmitteln als Vermittler unverzichtbar.

Trotz der Einführung von Lösungsmitteln war es nicht möglich, unter den gewählten Reaktionsbedingungen, eine gute Pfropfpolymerisation von HEMA auf FEP - Folien zu erreichen.

Ein Kompromiss aus einer ausreichenden Anzahl an Hydroxygruppen für die nachfolgenden polymeranalogen Umsetzungen und guten mechanischen Eigenschaften der Polyelektrolytmembranen stellt ein Pfropfgrad von ca. 100 Gew.-% dar. Somit ist es nötig, die Pfropfreaktion zu kontrollieren. Zunächst wurde der Einfluss des Lösungsmittels und der Monomerkonzentration untersucht. Hierbei zeigte sich, dass durch eine Erhöhung der Lösungsmittelpolarität durch den Wechsel von Aceton über Dioxan zu Methanol die Pfropfgrade in den gewünschten Bereich verschoben werden (siehe Abbildung 4-12 a). Aus diesem Grund und weil Methanol ein viel verwendetes und preiswertes Lösungsmittel ist, wurden alle folgenden Pfropfpolymerisationen auf ETFE – und PP -Folien in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt.

Zur Untersuchung der optimalen Monomerkonzentration wurden unterschiedliche Anteile von Methanol genutzt und gefunden, dass mit zunehmendem Anteil an Lösungsmittel ein höherer Endpfropfgrad erreicht wird. Bei der Auftragung des Pfropfgrades über die Monomerkonzentration kann für ETFE -Folien bei einem

Verhältnis von HEMA zu Methanol von 60:40 Vol.-%/Vol.-% ein Maximum gefunden werden (siehe Abbildung 4-12 b). Mit weiterer Zunahme des Lösungsmittelanteils kommt es durch die sinkende HEMA - Konzentration zu einer Abnahme des Endpfropfgrades.

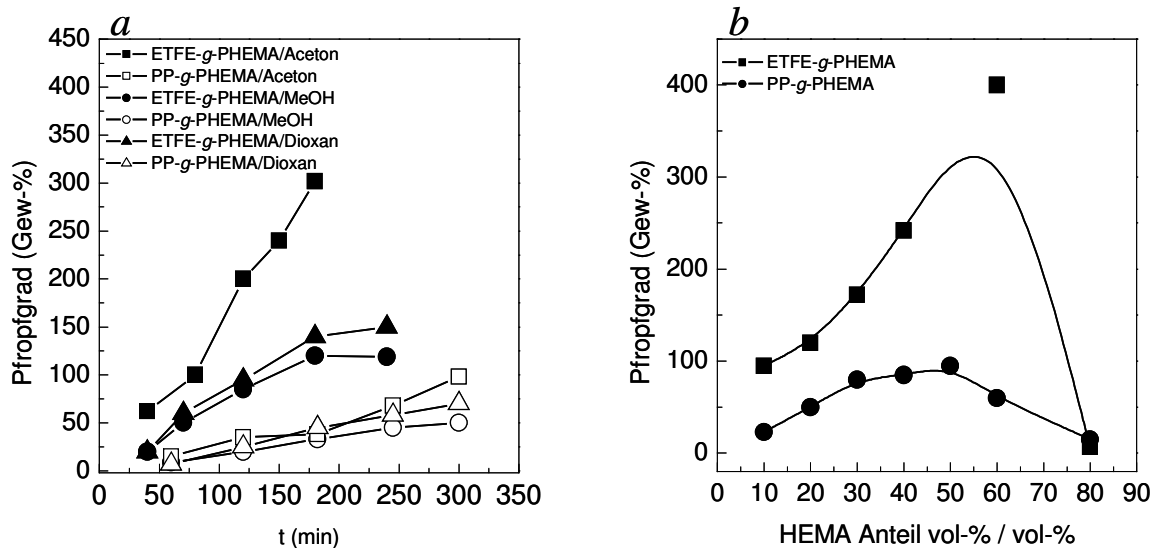


Abb. 4-12: a: Einfluss der Polymerisationszeit auf den Pfropfgrad; HEMA : Lösungsmittel 20 : 80 Vol.-%/Vol.-%; b: Einfluss der HEMA-Konzentration auf den Pfropfgrad; Lösungsmittel Methanol; Reaktionstemperatur 60 °C

Für PP-Folien wurden generell niedrigere Pfropfgrade bestimmt. Auch eine Änderung des Lösungsmittels führt zu keiner deutlichen Verbesserung. Der Grund für dieses Verhalten ist auf die Kristallinität zurückzuführen. Das hier verwendete kommerziell erhältliche Polypropylen weist Kristallinitäten unter 50 % auf. Vergleichsversuche mit hochkristallinem Polypropylen (> 80 %) ergaben signifikant höhere Pfropfgrade unter identischen Reaktionsbedingungen, wie in Abbildung 4-13 dargestellt ist. Mit steigender Kristallinität soll es zu einer langsameren Rekombination der Radikale und somit zur Bildung längerer Polymerketten kommen [4].

Im Vergleich zu ETFE-Folien wurde bei der Untersuchung des Einflusses der HEMA-Konzentrationen auf den Pfropfgrad für PP - Folien eine deutlich flachere Kurve mit einem maximalen Pfropfgrad von 95 Gew.-% bei einem Verhältnis von HEMA : MeOH = 50:50 Vol.-%/Vol.-% ermittelt.

Die Charakterisierung der gepfropften Membranen erfolgte über die FTIR - Spektroskopie anhand der OH-Valenzschwingungsbande bei einer Wellenzahl von

3500 cm^{-1} und der C=O-Valenzschwingungsbande bei einer Wellenzahl von 1730 cm^{-1} [127, 138] (siehe Anhang 7.1.3).

Hydroxyethylmethacrylateinheiten sind in der Lage über Wasserstoffbrückenbindungen ein dichtes Netzwerk auszubilden. Diese Vernetzung wirkt sich positiv auf die Oxidationsstabilität des Pfropfpolymers aus.

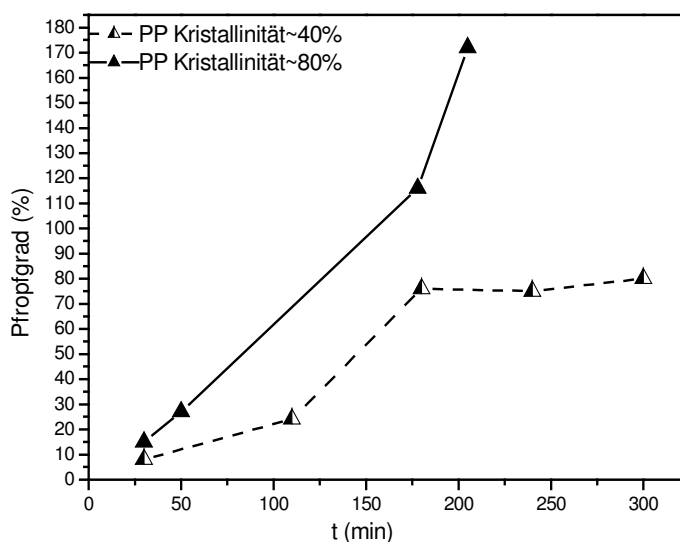


Abb. 4-13: Einfluss der Kristallinität auf den Pfropfgrad; HEMA : MeOH 30 : 70 Vol.-%/ Vol.-%; Reaktionstemperatur 60 °C

4.4.4 Pfropfpolymerisation von 2-Hydroxyethylacrylat (HEA)

Als weiteres hydroxyfunktionalisiertes Monomer wurde Hydroxyethylacrylat (HEA) eingesetzt. Das hier gefundene Pfropfverhalten entspricht im Wesentlichen dem des HEMA. Auch bei Verwendung von HEA war es nicht möglich, eine Pfropfhomopolymerisation auf FEP zu erreichen. Um einen ausreichenden Pfropfgrad auf ETFE- und PP-Folien zu erhalten, wurde eine Zusammensetzung von 70 / 30 Vol.-% HEA/Methanol im Ansatz gewählt. Der maximal erreichte Pfropfgrad betrug 96 Gew.-% für ETFE-g-PHEA und 75 Gew.-% für PP-g-PHEA.

4.4.5 Sulfonierungsreaktion mit Sulfobenzoeanhydrid (SBA)

Für die Sulfonierungsreaktion der vorher funktionalisierten Folien wurde eine 0,2 M Sulfobenzoesäureanhydridlösung in Dioxan verwendet, damit ein molarer Überschuss an Sulfonierungsmittel sichergestellt ist. Die Folien wurden mehrere Stunden im Reaktionsgemisch unter Rückfluss gekocht und nach Beendigung mehrfach mit entmineralisiertem Wasser säurefrei gewaschen.

Für die mit PNVAm und PVAc gepfropften Folien ließ sich nach Auswertung der FTIR - Spektren und Elementaranalysendaten keine Sulfonierung feststellen. Während der Reaktion trat zudem keine Massenzunahme auf. Bei beiden Pfropfpolymeren befindet sich die Funktionalität sehr nah an der Hauptkette. Möglicherweise führt dies zu sterischen Hinderungen bei der polymeranalogen Umsetzung mit dem räumlich sehr anspruchsvollen Sulfobenzoesäureanhydridmolekülen. Aus einer Zunahme der Anzahl der Kohlenstoffatome zwischen Verknüpfungspunkt und reaktiver Stelle resultiert eine höhere Flexibilität und die Reaktionsmöglichkeit steigt. Sowohl bei PP-g-PHEMA, ETFE-g-PHEMA als auch bei PP-g-PHEA, ETFE-g-PHEA konnte eine Umsetzung mit Sulfobenzoesäureanhydrid beobachtet werden. Die sulfonierten Membranen werden als PP-g-PHEMAS sowie ETFE-g-PHEMAS bezeichnet.

Durch das Verschwinden der OH-Valenzschwingungsbande bei einer Wellenzahl von 3500 cm^{-1} und dem Auftreten einer neuen Absorptionsbande bei einer Wellenzahl 760 cm^{-1} im Infrarotspektrum, welche der Aromatenschwingung des Sulfobenzoesäureanhydrid zugeordnet werden kann, sowie durch die bei einer Wellenzahl 1370 cm^{-1} auftretende S=O-Bande der Sulfonsäuregruppe ist es eindeutig möglich, die Sulfonierungsreaktion nachzuweisen (siehe Anhang 7.1.3) [127 - 138].

Die zeitliche Verfolgung der Sulfonierungsreaktion bei verschiedenen Pfropfgraden ergab, dass nach einer Reaktionszeit von 5 h die Sulfonierungsreaktion abgeschlossen ist.

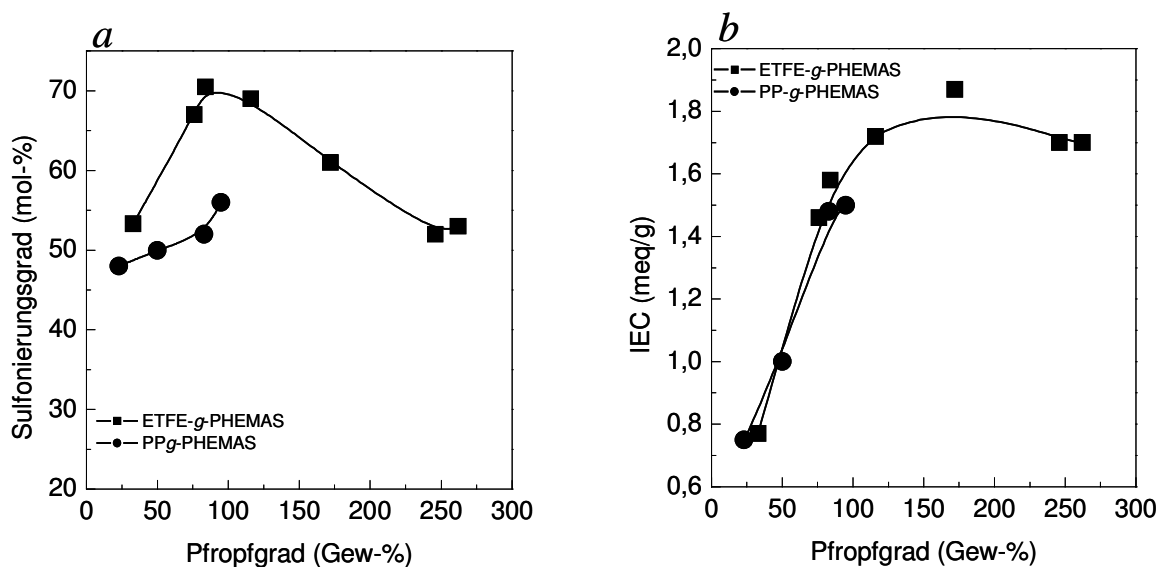


Abb. 4-14: a: Sulfonierungsgrad in Abhängigkeit des Pfropfgrades; b: Einfluss des Pfropfgrades auf die IEC, Reaktionstemperatur 80 °C; Reaktionszeit 5 h

Aus Abbildung 4-14 lassen sich Aussagen über den Umsetzungsgrad von Hydroxygruppen zu Sulfonsäuregruppen in Abhängigkeit vom Pfropfgrad ableiten. Es wurde gefunden, dass mit zunehmenden Pfropfgrad auch der Sulfonierungsgrad steigt. Für ETFE-g-PHEMAS ließ sich bei einem Pfropfgrad von 84 Gew.-% der höchste Sulfonierungsgrad (70 mol-%) feststellen. Bei noch höheren Pfropfgraden sinkt der Sulfonierungsgrad aufgrund sterischer Effekte. Da bei PP-g-PHEMAS nur ein maximaler Endpfropfgrad von 95 Gew.-% erhalten werden konnte, ist es nicht möglich, die Abhängigkeit des Sulfonierungsgrades vom Pfropfgrad über einen weiten Bereich zu beurteilen.

Für ETFE-g-PHEAS wurde bei einem Pfropfgrad von 89 Gew.-% einen Sulfonierungsgrad von 93 mol-% und für PP-g-PHEAS bei einem Pfropfgrad von 75 Gew.-% ein Sulfonierungsgrad von 90 mol-% berechnet. Die Sulfonierungsgrade sind im Vergleich zu PHEMAS Membranen höher. Da der einzige Unterschied zwischen beiden Membranen in der Acrylatstruktur liegt, könnte der geringere Umsatz auf die sterische Hinderung durch die Methylgruppe zurückführt werden.

Bedingt durch den höheren Sulfonierungsgrad steigt die Protonenaustauschkapazität mit zunehmendem Pfropfgrad. Die Kationenaustauschkapazität für ETFE-g-PHEMAS erreicht bei Pfropfgraden von mehr als 100 Gew.-% ein Maximum, bleibt jedoch bei weiterer Erhöhung des Pfropfgrades konstant. Für ETFE-g-PHEMAS wurde als

höchste Kationenaustauschkapazität 1,86 meq/g bestimmt. Für PP-g-PHEMAS konnte eine maximale Austauschkapazität von 1,5 meq/g gemessen werden.

Für ETFE-g-PHEAS ließ sich bei einem Pfropfgrad von 89 Gew.-% eine IEC von 2,2 meq/g und für PP-g-PHEAS bei einem Pfropfgrad von 70 Gew.-% eine IEC von 2,0 meq/g erzielen.

Fazit:

Durch strahlungsinduziertes Pfropfen von HEMA sowie HEA auf ETFE- und PP-Folien mit einem anschließenden Sulfonierungsschritt, bei dem die Hydroxygruppen mit Sulfobenzoesäureanhydrid umgesetzt wurden, konnten Protonenaustauschermembranen hergestellt werden. Die Austauschkapazitäten erreichen Werte von 1,86 meq/g für ETFE-g-HEMAS, 1,5 meq/g für PP-g-HEMAS, 2,2 meq/g für ETFE-g-PHEAS und 2,0 meq/g für PP-g-PHEAS und sind damit deutlich höher als für Nafion®.

Bei funktionellen Gruppen, die räumlich sehr nah an der Hauptkette liegen, war es nicht möglich eine polymeranaloge Umsetzung mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Sulfobenzoeanhydrid durchzuführen.

Die ausführlichen Daten zu den hergestellten Membranen finden sich in Anhang 7.2.3

4.5 Polymeranaloge Umsetzungen mit Natrium(hydrogen)-sulfit, Phosphorsäure und POCl₃

4.5.1 Pfropfpolymerisation von GMA

Aufgrund seiner stabilen Acrylatstruktur und der sehr reaktionsfähigen Oxiranfunktion ist Glycidylmethacrylat (GMA) ein sehr vielseitig einsetzbares Monomer. Die Pfropfreaktion von GMA auf nicht fluorierte Grundgerüste, wie Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE) ist in den letzten Jahren gut untersucht worden. Mit Hilfe von nachträglichen Sulfonierungs- oder Phosphorylierungsreaktionen ließen sich Kationenaustauscher mit einer hohen Dichte von Austauschergruppen herstellen, die zur Wasserreinigung eingesetzt werden können [71, 107, 154]. Nur wenig erforscht hingegen ist die Möglichkeit, modifizierte GMA - Membranen in Brennstoffzellen zu verwenden.

Der erste Schritt zur Synthese von Protonenaustauschermembranen auf Basis von gepfropftem GMA ist die Optimierung der Pfropfpolymerisation. Ein hoher Pfropfgrad ist notwendig, um eine hohe Konzentration an Epoxidgruppen auf den Folien einzuführen, die dann nachträglichen polymeranalogen Umsetzungen zur Verfügung stehen.

Die Pfropfpolymerisation von GMA auf FEP-, ETFE- und PP- Folien wurde hinsichtlich Reaktionstemperatur, Art des eingesetzten Lösungsmittels sowie Monomerkonzentration untersucht.

Voruntersuchungen ergaben, dass die Pfropfpolymerisation von GMA in Masse auf ETFE-, FEP- und PP- Grundgerüste entweder nicht stattfindet oder einen Umsatz von weniger als 10 Gew.-% aufweist. Die Ursache dafür ist in den unverträglichen Wechselwirkungen zwischen Polymergrundgerüst und GMA zu sehen [155], die die Diffusion der Monomereinheiten zu den inneren aktivierten Stellen in der Folie behindern. Durch Volumenerweiterung bei der Quellung wird die Diffusion erleichtert und der Pfropfgrad steigt. Das Lösungsmittel kann als Vermittler zwischen Monomer und Polymergrundgerüst verstanden werden.

Einfluss der Art des Lösungsmittels

Die Wahl des Lösungsmittels [156, 157] hat eine entscheidende Rolle auf den Verlauf der Pfropfpolymerisation. In Abbildung 4 -15 ist der Einfluss der unterschiedlichen Lösungsmittel dargestellt. Aceton und Dioxan haben in etwa vergleichbare Polaritäten. Es war zu beobachten, dass in den Pfropfpolymerisationen in Anwesenheit von Aceton die höchsten Pfropfgrade erreicht wurden. Auch Dioxan ist ein gutes Lösungsmittel für diese Pfropfpolymerisation. Die niedrigsten Pfropfgrade sind in Methanol, dem Lösungsmittel mit der höchsten Polarität, zu finden. Jedoch sind diese ausreichend, um Membranen mit genügend hoher Austauschkapazität herzustellen. Ein zu hoher Pfropfgrad wirkt sich negativ auf die Stabilität und die Quelleigenschaften der zukünftigen Membranen aus.

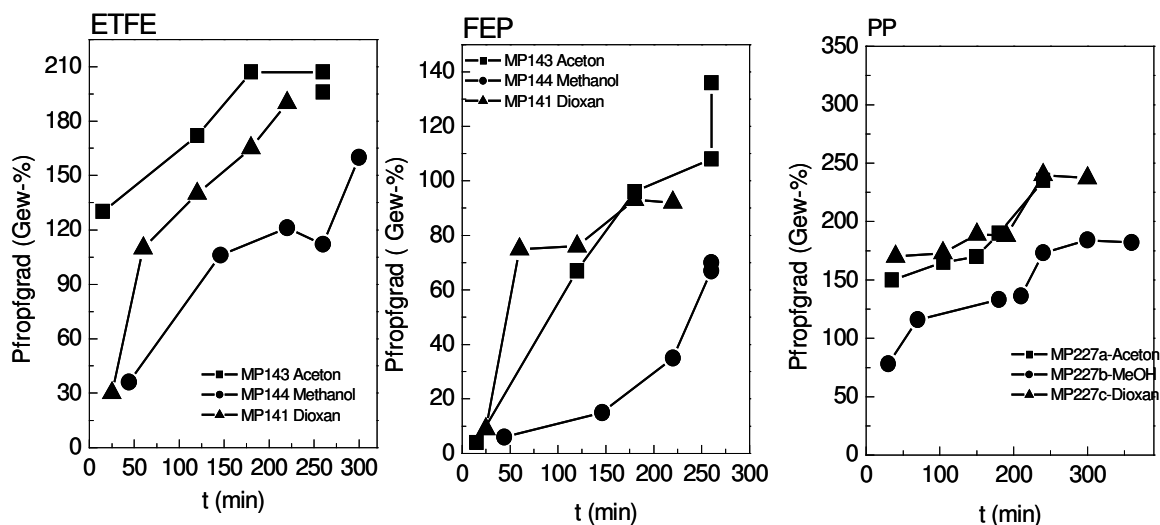


Abb. 4-15: Einfluss der unterschiedlichen Lösungsmittel auf die Pfropfpolymerisation von GMA auf ETFE, FEP, PP; Reaktionstemperatur 60 °C; GMA : LM = 40 : 60 Vol.-%/ Vol.-%

Einfluss der Monomerkonzentration

Der Einfluss der Monomerkonzentration auf den Endpfropfgrad ist in Abbildung 4-16 dargestellt. Bei niedrigen Monomerkonzentrationen ist der Pfropfgrad auf Grund des Verdünnungseffektes gering. Mit zunehmender Monomerkonzentration steigt die Initiierungs- und Wachstumsgeschwindigkeit bis zu einem Maximum. Bei noch weiterer Erhöhung der GMA – Konzentration sinkt der Pfropfgrad aufgrund der Unverträglichkeit zwischen GMA und dem Polymergrundgerüst wieder.

Durch die verschiedenen Wechselwirkungsparameter verändern sich die Maxima der Pfropfgrade in Abhängigkeit von der Art des Grundgerüsts und wurden für ETFE-g-PGMA bei einem GMA : MeOH Verhältnis von 50 : 50 Vol.-%/Vol.-%, für FEP-g-PGMA bei einem GMA : MeOH Verhältnis von 80 : 30 Vol.-%/Vol.-% und für PP-g-PGMA bei einem GMA : MeOH Verhältnis von 40 : 60 Vol.-%/Vol.-% gefunden.

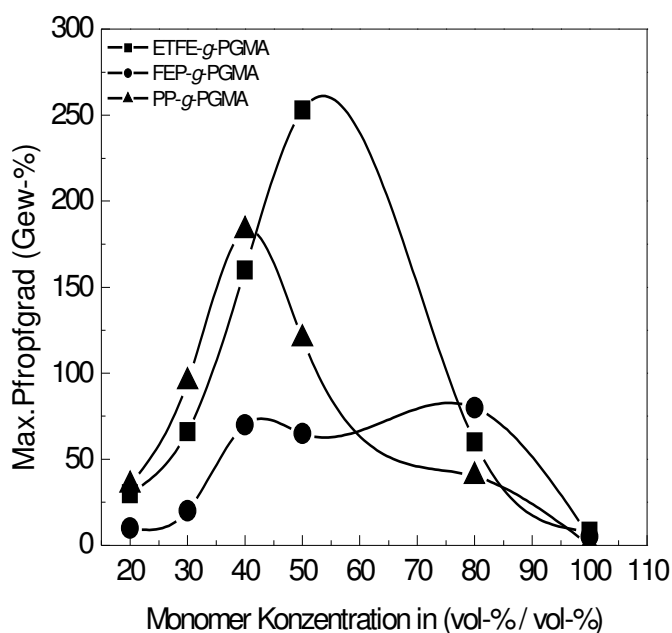


Abb. 4-16: Einfluss der GMA - Konzentration auf den Endpfropfgrad; Reaktionstemperatur 60°C; Lösungsmittel Methanol

Die absolute Höhe der Pfropfgrade sinkt von ETFE-g-PGMA über PP-g-PGMA zu FEP-g-PGMA. Der Grund liegt an der unterschiedlichen Anzahl von Radikalen auf den Grundgerüsten. Die Radikalzahl auf den hier verwendeten FEP- und ETFE- Folien wurde mit Hilfe von ESR bestimmt und beträgt bei einer Bestrahlungsdosis von 50 KGy für ETFE 22,6 mmol/ L und für FEP 13,1 mmol/ L [158]. Die Ergebnisse stimmen mit der Theorie überein, dass zum Spalten einer C-C Bindung im Vergleich zur C-F Bindung weniger Energie aufgebracht werden muss. Danach wäre folgende Abstufung in den Pfropfgraden zu erwarten:

$$\text{PP} > \text{ETFE} > \text{FEP}$$

Als Ursache für die veränderte Reihenfolge in den experimentell bestimmten Pfropfgraden ($\text{ETFE-g-PGMA} > \text{PP-g-PGMA}$), kommen Faktoren, wie z.B. Kristallinität der Membranen und Wechselwirkungsparameter zwischen Folien und Umgebungsmedien, in Betracht.

Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die Pfropfpolymerisation von GMA wurde in einem der Temperaturintervall von 50 - 70 °C untersucht (siehe Abbildung 4-17).

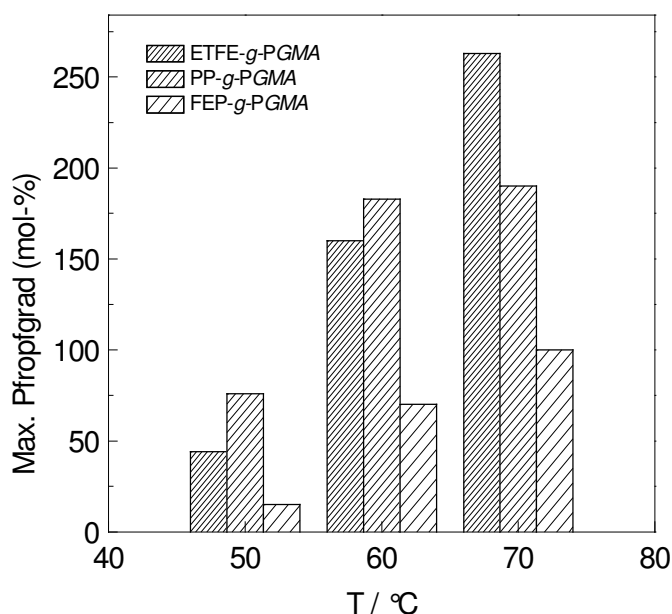


Abb. 4-17: Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Endpfropfgrad; Temperaturbereich 50 – 70 °C; GMA : Methanol 40 : 60 Vol.-%/ Vol.-%

Mit zunehmender Temperatur steigen die Pfropfgrade. Für ETFE-g-PGMA wurden bei Temperaturen unter 60 °C trübe Folien mit Pfropfgraden unter 60 Gew.-% erhalten (siehe Abbildung 4-18). Ab Temperaturen von 60 °C werden die Folien zunehmend durchsichtiger und die Pfropfgrade höher. Diese Proben wurden mit Hilfe der Lichtmikroskopie näher untersucht. Im Fall der trüben Folien ist zu beobachten, dass die Polymerisationsfront nur gering in das Innere der Folie diffundiert und die Pfropfpolymerisation überwiegend auf der Oberfläche stattfindet (sharp grafting front). Es ist denkbar, dass dadurch die Polymerketten räumlich sehr eng auf der Folie angeordnet sind und nachträgliche Umsetzungen behindert werden. Um einen optimalen Verlauf des Frontmechanismus zu gewährleisten, muss das Pfropfpolymer in dem Monomer - Lösungsmittelsystem quellbar sein. Erst dann können die Monomereinheiten zu den inneren reaktiven Stellen gelangen. Mit zunehmender Temperatur steigt die Quellbarkeit des Pfropfpolymer und die Polymerisationsfront wandert durch die gesamte Folie.

In den durchsichtigen Folien sind bei vergleichbaren Pfropfgraden die Polymerketten innerhalb der ganzen Folie verteilt (grafted throughout) [98] und somit für nachträgliche Reaktionen leichter zugänglich.

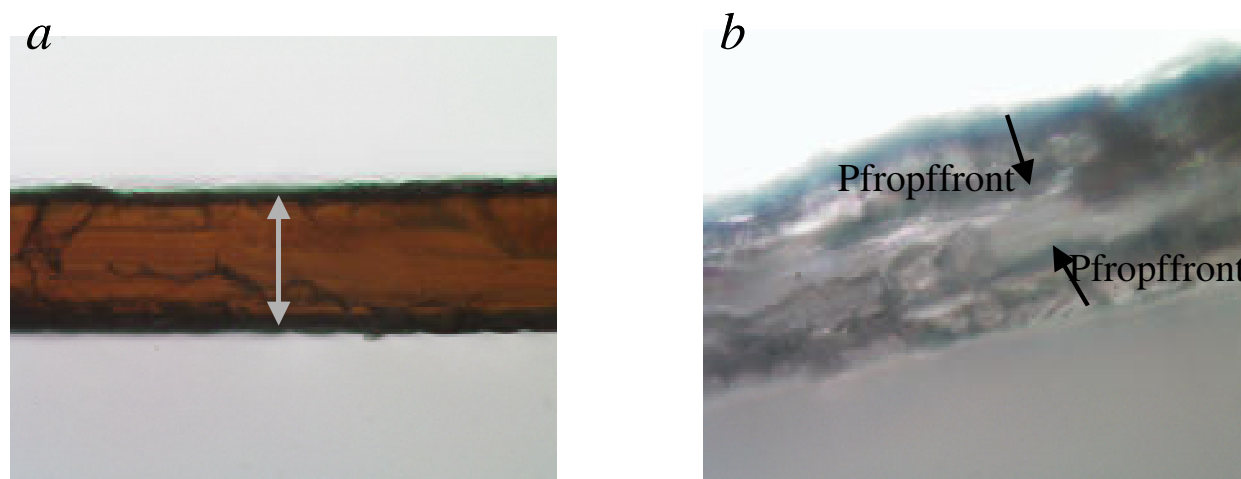


Abb. 4-18: Lichtmikroskopische Aufnahmen vom Querschnitt der gepfropften Folien; a: Pfropfpolymer verteilt innerhalb der kompletten Membran (grafted throughout); b: Pfropfpolymer verteilt auf der Oberfläche der Folie (sharp grafting front)

Fazit:

Auf Basis dieser Untersuchungen wurden folgende Reaktionsbedingungen für Pfropfpolymerisationen von GMA zur Herstellung von PGMA gepfropften Folien ausgewählt.

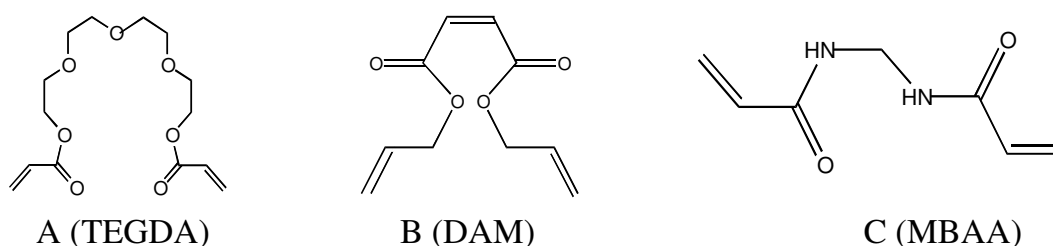
Reaktionstemperatur	60 °C
Monomerkonzentration : LM	40:60 Vol.-%/Vol.-%
Lösungsmittel	Methanol

4.5.2 Einfluss von Comonomeren auf die Pfropfpolymerisation von GMA

Um die chemische Stabilität der Pfropfpolymere zu erhöhen und die Quelleigenschaften der Membranen zu optimieren, ist der Einsatz von Vernetzern oder stabiler Comonomere notwendig [7].

4.5.2.1 Einfluss von Vernetzern

Im Rahmen dieser Arbeit kamen die Vernetzer Tetraethylenglykoldiacrylat (TEGDA) Diallylmaleinat (DAM), N,N'-Methylen-bis-acrylamid (MBAA) zur Anwendung, die sich in Struktur, Art der funktionellen Gruppen sowie der Anzahl an ungesättigten Bindungen unterscheiden (Schema 4-7).



Schema 4-7: Verwendete Vernetzer mit Acrylatstruktur, A: Tetraethylen-glykoldiacrylat; B: Diallylmalolat; C: N,N'-Methylen-bis-acrylamid

Pfropfpolymerisation von GMA/TEGDA, GMA/DAM und GMA/MBAA

Die Pfropfpolymerisationen verlaufen auf allen drei untersuchten Grundgerüsten sehr ähnlich. Im Vergleich mit den Pfropfgraden ohne TEGDA werden in Anwesenheit von niedrigen Vernetzermengen höhere Pfropfgrade beobachtet (siehe Abbildung 4-19).

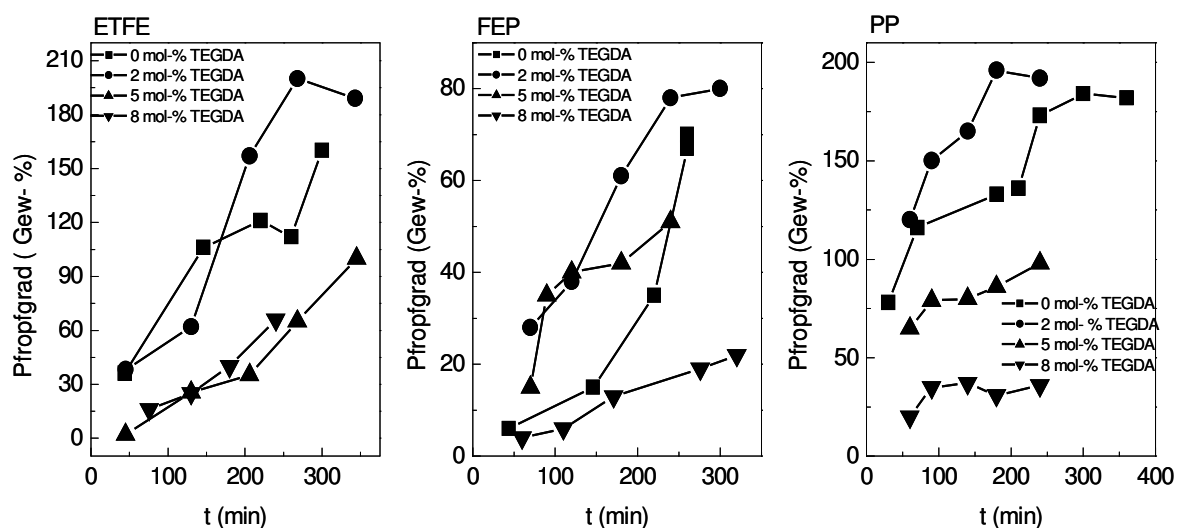


Abb. 4-19: Einfluss der Vernetzerkonzentration von TEGDA auf den Pfropfgrad von GMA auf ETFE-, FEP-, PP-Folien; Lösungsmittel Methanol; Reaktionstemperatur 60 °C

Für ETFE-g-P(GMA-co-TEGDA) steigt der Pfropfgrad bei Anwesenheit von 2 mol-% TEGDA um 25 Gew.-%. Aufgrund des Vernetzereinflusses werden ab 5 mol-% TEGDA in der Reaktionslösung zunehmend sinkende Pfropfgrade beobachtet.

Bei der Verwendung von FEP- und PP-Folien werden bis zu einer Einsatzmenge 2 mol-% TEGDA höhere Pfropfgrade als ohne Vernetzer erhalten. So ließen sich für FEP-g-P(GMA-co-TEGDA) Pfropfgrade von 80 Gew.-% und für PP-g-P(GMA-co-TEGDA) von 190 Gew.-% erreichen. Ab 8 mol-% Vernetzer sinken auch bei diesen

Grundgerüsten die Pfropfgrade. Bei noch höheren Einsatzmengen kommt die Pfropfpolymerisation zum Erliegen. Eine mögliche Ursache für die Zunahme des Pfropfgrades mit steigender Vernetzerkonzentrationen ist in dem höheren Molgewicht des Vernetzers ($M = 302,33 \text{ g/mol}$) zu sehen. Jedoch tritt dieses Verhalten auch bei kleineren Einsatzmengen von MBAA und DAM auf, die deutlich niedrigere Molgewichte ($\text{GMA} = 142,15 \text{ g/mol}$; $\text{MBAA} = 154,17 \text{ g/mol}$; $\text{DAM} = 196,20 \text{ g/mol}$) aufweisen, die im Bereich von GMA liegen (siehe Abbildung 4-20). Bei den geringen Gewichtsunterschieden von 12 g/mol bzw. 50 g/mol ist der darauf zurückzuführende Massenanstieg niedriger, als der experimentell Beobachtete.

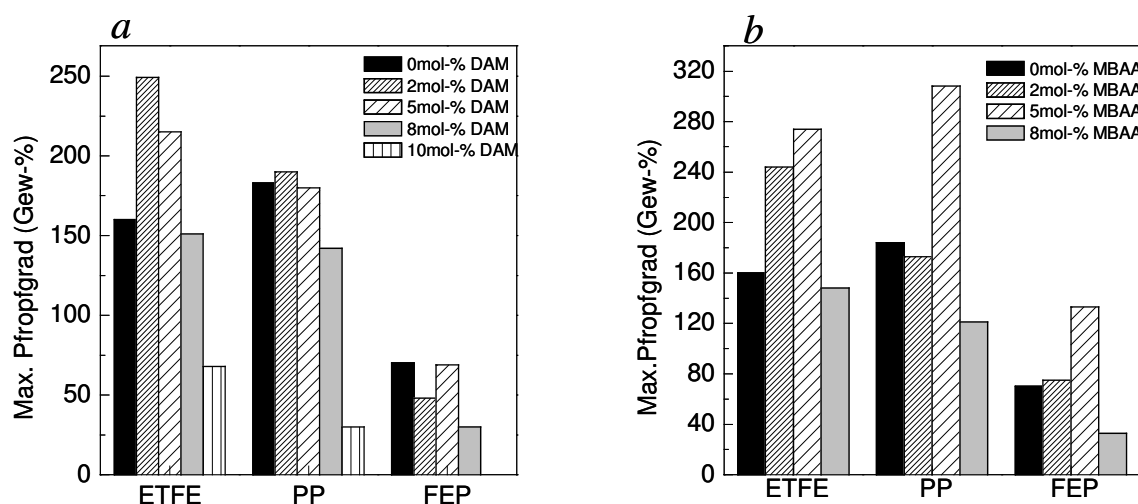


Abb. 4-20: Einfluss der Vernetzerkonzentration von a: DAM, b: MBAA auf den Pfropfgrad von GMA auf ETFE-, FEP-, PP-Folien; Lösungsmittel Methanol; Reaktionstemperatur 60°C

Bei Zusatz von 2 mol-% DAM wurde der insgesamt höchste Pfropfgrad auf ETFE-Folien erreicht, der ebenfalls höher ist, als ohne Vernetzer. Ab Einsatzmengen von 8 mol-% DAM sinken analog zu TEGDA die Pfropfgrade zunehmend.

Bei der Pfropfpolymerisation von $\text{P}(\text{GMA-co-MBAA})$ auf die verschiedenen Grundgerüste ließen sich die höchsten Pfropfgrade in Anwesenheit von 5 mol-% MBAA erhalten.

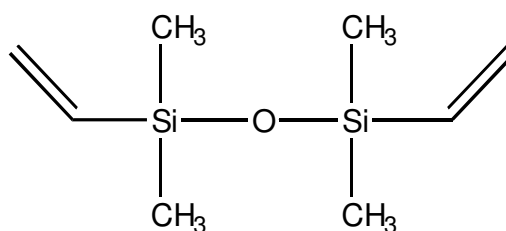
Der Anteil an MBAA konnte mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt werden. Bei vergleichbaren Pfropfgraden und einer Einsatzmenge von 5 mol-% MBAA im Ansatz wurden für ETFE-g-(PGMA-co-MBAA) 3,2 mol-% MBAA und für PP-g-(PGMA-co-MBAA) nur 2,1 mol-% MBAA im Pfropfpolymer gefunden.

Generell zu erwarten wäre ein mit steigender Vernetzerkonzentration sinkender Pfropfgrad, weil mit zunehmenden Vernetzungsgrad eine verstärkte Behinderung der Monomerdiffusion auftreten sollte. Die Gründe für die von dieser Theorie abweichenden experimentellen Ergebnisse, könnten in den Wechselwirkungen zwischen den Polymergrundgerüsten und den Monomeren oder in einer erhöhten Copolymerisationsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit niedriger Vernetzermengen, wie sie auch für das System S/DVB in Lösung beobachtet wurde, zu sehen sein. Der Einfluss von Vernetzern auf die Löslichkeitsparameter zwischen den Polymergrundgerüsten und der Reaktionsmischung wurde von Elbahri [75] untersucht. Auch er fand, dass der Einsatz von geringen Vernetzermengen sich positiv auf den Pfropfgrad auswirkt. Bereits kleine Anteile von Vernetzer sollten die Löslichkeitseigenschaften im Sinne einer Veränderung der Hohlraumgröße durch Quellung beeinflussen und die Monomerdiffusion vereinfachen. Da die Pfropfpolymerisationen diffusionskontrolliert verlaufen, wird somit die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht.

Dworjanyn [159] untersuchte die Auswirkungen kleiner Vernetzermengen und fand ebenfalls höhere Pfropfgrade im Vergleich zu Polymerisationen ohne Vernetzer. Dieser Effekt wurde durch das Auftreten von Verzweigungs- und Übertragungsreaktionen erklärt. In den Verzweigungsreaktionen wird ein Vernetzermolekül über eine Doppelbindung in die wachsende Polymerkette eingebaut. Die zweite Doppelbindung kann nun über eine Übertragungsreaktion den Start einer neuen Polymerkette initiieren. Diese terminiert entweder durch Vernetzung mit einer anderen wachsenden Polymerkette oder durch ein weiteres eingebautes Vernetzermolekül.

Einfluss von Vernetzern mit Silangruppen

DVTDS wurde als Vernetzer verwendet, um durch die Einführung von Silanverbindungen die mechanische Stabilität der resultierenden Membranen zu verbessern (siehe Schema 4.8).



Schema 4-8: Eingesetzter Silanvernetzer Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (DVTDS)

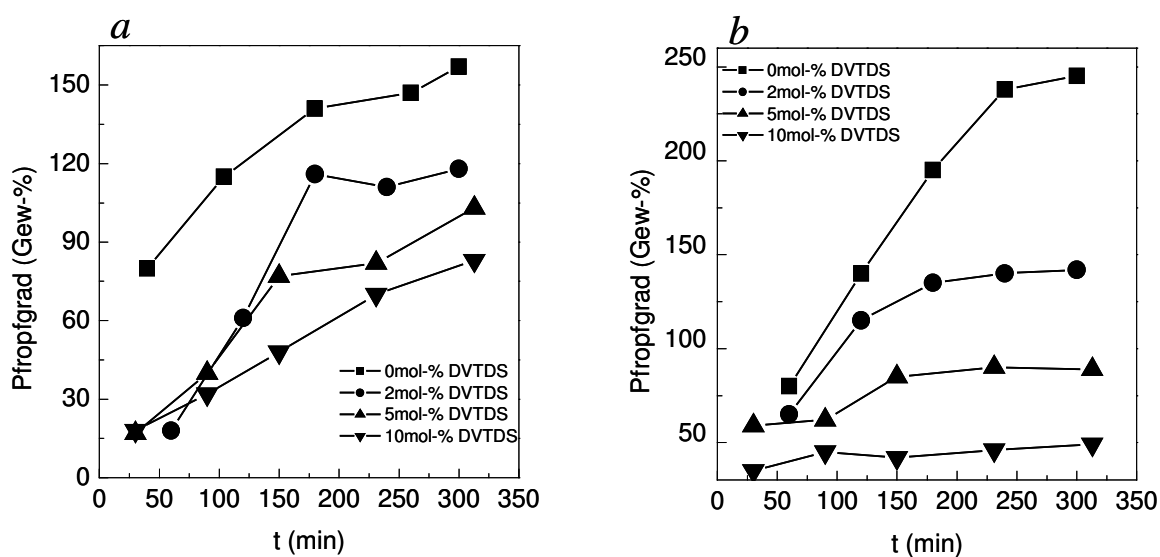


Abb. 4-21: Einfluss der DVTDS - Konzentration auf den Pfropfgrad von GMA auf ETFE-, PP- Folien; Lösungsmittel Dioxan; Reaktionstemperatur 60 °C

Da silylierte Monomere im allgemeinen nicht so reaktiv sind, ist in diesen Ansätzen mit zunehmenden Vernetzeranteil, wie in Abbildung 4-21 dargestellt, ein deutlicher Rückgang des Pfropfgrades im Vergleich zu Polymerisationen ohne Vernetzer zu sehen. Den größten Einfluss übt die Zugabe von DVTDS auf die Pfropfpolymerisation auf PP - Folien aus.

Wird ETFE als Grundgerüst gewählt, ist bei einer Einsatzmenge von 5 mol-% DVTDS eine Reduzierung des Pfropfgrades bis zu 50 Gew.-% beobachtbar. Ab einer Vernetzerkonzentration von mehr als 10 mol-% findet keine Pfropfpolymerisation mehr statt.

4.5.2.2 Einfluss von ausgewählten Comonomeren

Pfropfen von Glycidylmethacrylat (GMA) und Acrylnitril (AN)

PAN als chemisch und thermisch sehr stabiles Polymer wurde in unserer Arbeitsgruppe erfolgreich zur Herstellung von oxidationsstabilen Membranen P(SSS-*co*-AN) eingesetzt [120]. Die Einführung von Acrylnitril als Comonomer für Styrol wirkte sich sowohl auf die Höhe des Pfropfgrades als auch auf die Stabilität der Membranen positiv aus.

Bei allen Grundgerüsten ließ sich die Copolymerisation mit FTIR - Messungen durch das Auftreten einer CN-Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von 2228 cm^{-1} und einer C=O-Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von 1732 cm^{-1} nachweisen. Für PP-g-P(GMA-*co*-AN) wurde der Polymerisationsverlauf zusätzlich mit Hilfe der Elementaranalyse verfolgt.

Da es sich bei der Pfropfcopolymerisation von GMA mit AN nicht um ein Donor – Akzeptor - System handelt, wurde mit steigendem AN - Anteil ein sinkender Pfropfgrad beobachtet (siehe Abbildung 4-22).

Im Vergleich zu ETFE und PP konnten für FEP bei der Nutzung von AN als Comonomer nach vergleichbarer Reaktionszeit höhere Pfropfgrade als ohne AN gefunden werden. Es ist vorstellbar, dass zuerst die kleineren AN – Monomere pfropfen und dadurch die Copolymerisation mit GMA vermitteln. Jedoch ist hier die Bevorzugung dieser Moleküle nicht so eindeutig wie für P(SSS-*co*-AN), weil die GMA - Moleküle ebenfalls schnell in das Pfropfpolymer diffundieren können. Der molare AN – Anteil im Pfropfpolymer nimmt mit steigendem AN – Anteil im Ansatz zu, wie Abbildung 4-23 zeigt. Bei 50 mol-% AN und Pfropfgraden von 20 Gew.-% werden 27 mol-% AN im Pfropfpolymer eingelagert.

Seong-Ho Choi et al. [160] untersuchten die Pfropfpolymerisationen von GMA mit AN auf PE – Folien in Anwesenheit von H_2SO_4 und fanden, dass GMA reaktiver ist als AN. Die von ihnen ermittelten Copolymerisationsparameter, die nach Fineman-Ross berechnet wurden, betrugen in 0,025 M H_2SO_4 $r_{\text{AN}}=0,18$ und $r_{\text{GMA}}=10,2$ und stimmen mit den hier gefundenen Werten für Pfropfpolymerisationen auf ETFE- und PP- Folien überein.

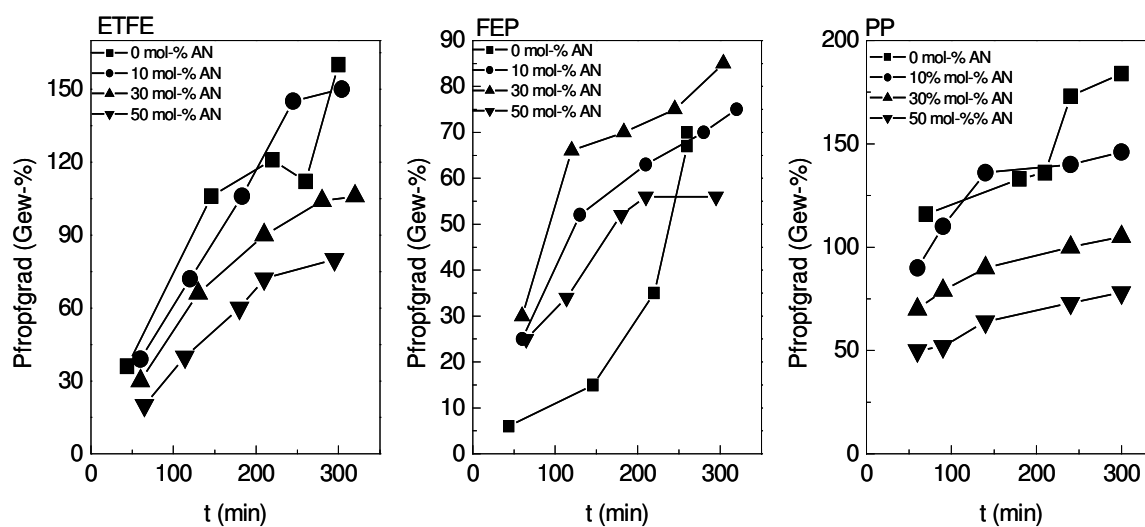


Abb. 4-22: Einfluss der AN - Konzentration auf den Pfropfgrad von GMA-co-AN auf ETFE-, FEP-, PP- Folien; Lösungsmittel Methanol; Reaktionstemperatur 60 °C

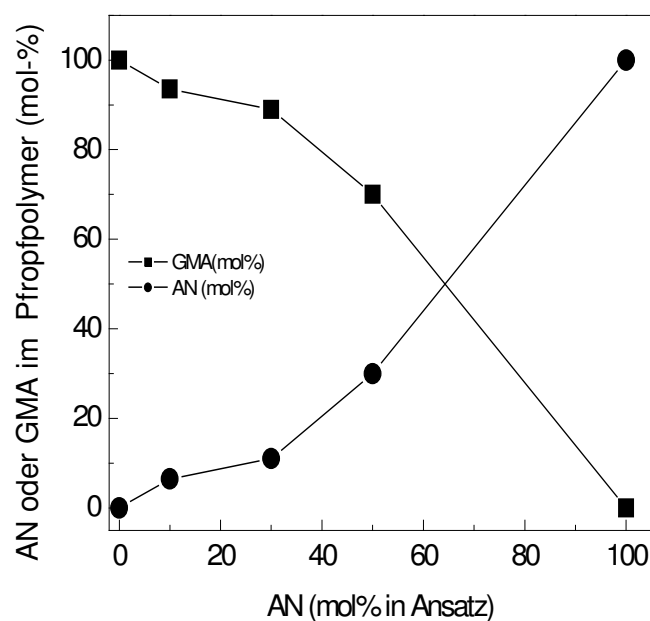


Abb. 4-23: AN - Gehalt im Pfropfpolymer beim Grenzumsatz in Abhängigkeit vom AN -Anteil im Ansatz; Reaktionstemperatur 60 °C; Lösungsmittel Methanol

Pfropfpolymerisation von GMA/MPTMS

Aufgrund der Acrylatstruktur und der Silanverbindungen wurde MPTMS als Vernetzer ausgewählt, um organisch - anorganische Membranen herzustellen. Dabei sollten die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Membranen durch die Bildung eines anorganischen Netzwerkes, welches durch Kondensation der Silangruppen entsteht, verbessert werden.

Nachweisen ließ sich der Einbau von MPTMS auf PP – Folien durch das Auftreten einer Si-O-Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 1139 cm^{-1} im FTIR – Spektrum (siehe Anhang 7.1.4). Ein spektroskopischer Nachweis im Fall der fluorierten Folien ist durch die Überlagerung der Si-O-Absorptionsbande mit der C-F-Absorptionsbande des Grundgerüsts deutlich schwieriger. Jedoch kann durch nachträgliche Sulfonierungs- oder Phosphorylierungsreaktionen sowie durch die Eigenschaften der hergestellten Polymerelektrolytmembranen davon ausgegangen werden, dass MPTMS in das Pfropfpolymer eingebaut wurde.

Wie in Abbildung 4-23 gezeigt, ist bei der Pfropfpolymerisation auf ETFE in Dioxan bei Einsatzmengen bis zu 5 mol-% MPTMS der Einfluss der Comonomere auf den Endpfropfgrad gering und die Polymerisationsgeschwindigkeit langsam. Ab 8 mol-% MPTMS sinkt der erreichte Pfropfgrad erheblich.

Die Pfropfpolymerisation auf PP wurde analog zu den Ergebnissen mit DVTDS deutlich von der Vernetzermenge beeinflusst. Ab 2 mol-% MPTMS werden um 50 mol-% verringerte Pfropfgrade gefunden und ab 8 mol-% MPTMS ist kein Pfropfpolymer mehr zu beobachten. FEP - Folien sind nicht zur Pfropfung von GMA/ MPTMS geeignet.

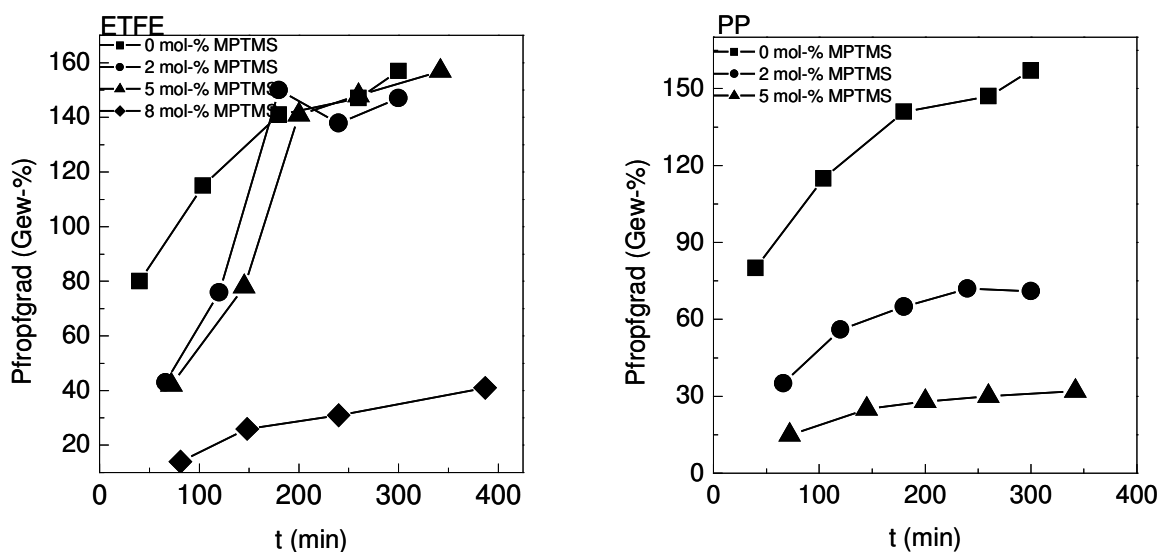


Abb. 4-24: Einfluss der MPTMS - Konzentration auf den Pfropfgrad von GMA-co-MPTMS auf ETFE- und PP- Folien; Lösungsmittel trockenes THF; Reaktionstemperatur 60 °C

Pfropfpolymerisation von GMA/HEMA

HEMA ist strukturell ähnlich dem GMA und trägt als Funktionalität eine OH - Gruppe. Diese bilden Wasserstoffbrückenbindungen führen zu einer Vernetzung der Polymerketten. Die Vernetzung kann bei der Homopolymerisation von HEMA ab Temperaturen von 60 °C beobachtet werden. Somit sollten sich durch den Einsatz von HEMA die Eigenschaften der resultierenden Protonenaustauschmembranen verbessern.

Zudem bietet sich die Möglichkeit zwei verschiedene funktionelle Gruppen einzuführen. Durch diese können in hintereinander durchgeführten polymeranalogen Umsetzungen zwei Arten von Ionenaustauschgruppen mit unterschiedlichen Eigenschaften auf den Membranen erzeugt werden.

Die Copolymerisation wurde mit Hilfe der FTIR – Spektroskopie über die Absorptionsbanden des Epoxidringes bei Wellenzahlen von 907 cm^{-1} und 843 cm^{-1} sowie über die OH-Valenzschwingung des HEMA bei einer Wellenzahl 3500 cm^{-1} nachgewiesen (siehe Anhang 7.1.4) [127].

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von GMA und HEMA sollten bei den Pfropfpolymerisationen mit und ohne HEMA keine großen Unterschiede zu beobachten sein ($r_1 = 1,2$, $r_2 = 0,980$) [139]. Für ETFE-g-P(GMA-co-HEMA) sind die Pfropfgrade unabhängig vom HEMA - Anteil im Ansatz und erreichen Werte

zwischen 160 Gew.-% und 180 Gew.-% (siehe Abbildung 4-25). Für FEP-g-P(GMA-co-HEMA) und PP-g-P(GMA-co-HEMA) wurde ein deutlicher Einfluss des HEMA festgestellt.

Voruntersuchungen zur Pffropfhomopolymerisation, deren Ergebnisse in Kapitel 4.4 diskutiert wurden, ergaben für PP - Folien Pffropfgrade von maximal 85 Gew.-% und für die FEP – Folien von gerade 10 Gew.-%.

Die für FEP-g-P(GMA-co-HEMA) und für PP-g-P(GMA-co-HEMA) mit steigender HEMA - Konzentration gefundenen sinkenden Pffropfgrade deuten auf eine langsamere Polymerisationsgeschwindigkeit hin. Für FEP-g-P(GMA-co-HEMA) ist dieses Verhalten deutlicher ausgeprägter. Bei einem Anteil von 50 mol-% HEMA startet die Polymerisation erst ab Reaktionszeiten von 180 min und es werden Pffropfgrade von 15 Gew.-% erhalten. Als Ursache für diese Ergebnisse kommt die in Kapitel 4.4 beschriebene Unverträglichkeit, aufgrund der schlechten Löslichkeitsparameter zwischen HEMA und FEP, in Frage.

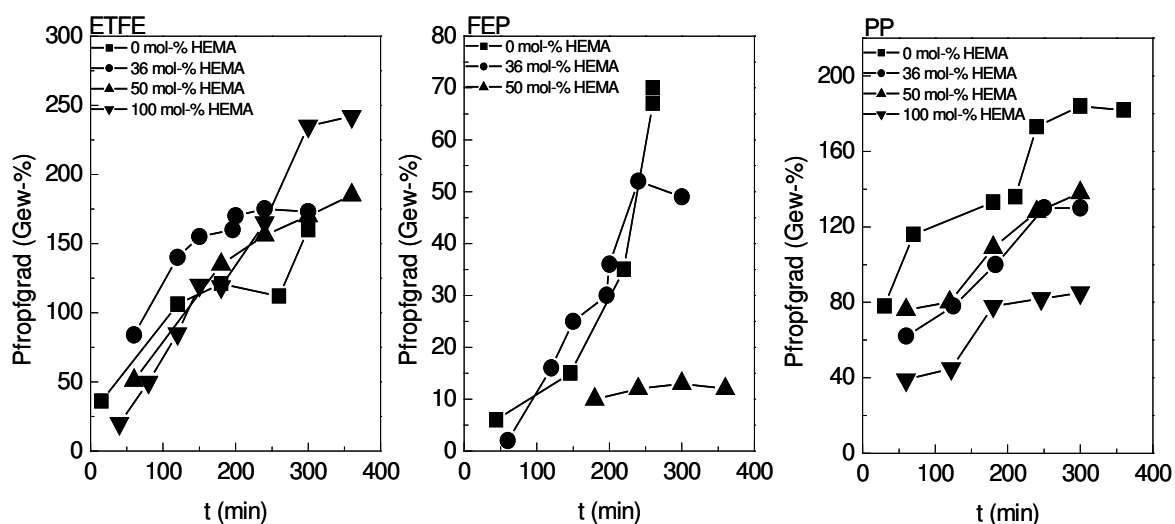


Abb. 4-25: Einfluss der HEMA - Konzentration auf den Pffropfgrad von GMA-co-HEMA auf ETFE-, FEP-, PP- Folien; Lösungsmittel Methanol; Reaktionstemperatur 60 °C

Pffropfpolymerisation von GMA/ N-Vinylpyridin

Eine neue Entwicklungsrichtung auf den Gebiet der Polymerelektrolytmembranen stellt die Untersuchung von PEM's, die in wasserfreier Umgebung und somit im Temperaturbereich über 100 °C betrieben werden können, dar. Hierfür ist es nötig, den Protonendonator und -akzeptor kovalent an das Backbone zu binden. Das strahlungsinduzierte Pffropfen bietet die Möglichkeit, protonenleitfähige Membranen

durch Bindung von basischen und sauren Monomereinheiten auf den Folien herzustellen.

Zur Umsetzung wurden N-Vinylpyridin (NVP) und N-Vinylformamid (NVF) als Protonakzeptormonomere für die Copolymerisation mit GMA ausgewählt. Durch eine nachträgliche Sulfonierung oder Phosphorylierung lassen sich Protonendonatoren auf den Folien einführen.

Die Pfropfreaktion von NVP konnte realisiert werden. Während des Reaktionsverlaufes wurde eine grün - blaue Verfärbung der Reaktionsmischung und der Folien beobachtet.

Die Basizität von NVP reicht aus, um die Epoxidringe anzugreifen und einen farbigen Komplex zu bilden. Die Auswertung der FTIR - Spektren ergab, dass die Epoxide bereits ohne die geplante nachträgliche Reaktion geöffnet wurden (siehe Anhang 7.1.4).

Pfropfpolymerisation von GMA/NVF

Auch die Pfropfcopolymerisation von GMA mit NVF konnte erfolgreich durchgeführt werden. Der Polymerisationsverlauf ließ sich mit Hilfe der FTIR – Spektroskopie anhand der C=O-Valenzschwingungsbande der Amidgruppe bei Wellenzahlen von 1680 cm^{-1} und über die C-O-C-Valenzschwingung des Epoxidringes bei Wellenzahlen von 907 cm^{-1} und 843 cm^{-1} verfolgen (siehe Anhang 7.1.4) [127]. Hierbei zeigt sich, dass der Epoxidring während der Polymerisation nicht geöffnet wird.

Die Pfropfcopolymerisation wurde bei einem Monomerverhältnis NVF : GMA 50 : 50 mol-% und einem Monomer – Lösungsmittel - Verhältnis von 40 : 60 Vol.-%/ Vol.-% untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-26 dargestellt. Weil die gepfropften Folien in zwei nachfolgenden Umsetzungen unter chemisch drastischen Bedingungen behandelt werden, wurden aus Stabilitätsgründen als Basis nur fluorhaltige Folien verwendet. Die Pfropfgrade nehmen über die Reaktionszeit zu und betragen für FEP ca. 70 Gew.-% und für ETFE ca. 140 Gew.-%. Die Zusammensetzung der Membranen ließ sich mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmen. Bei 50 mol-% NVF im Ansatz wurden in ETFE-*g-P*(GMA-*co*-NVF) 48 mol-% NVF und in FEP-*g-P*(GMA-*co*-NVF) 44 mol-% NVF gefunden.

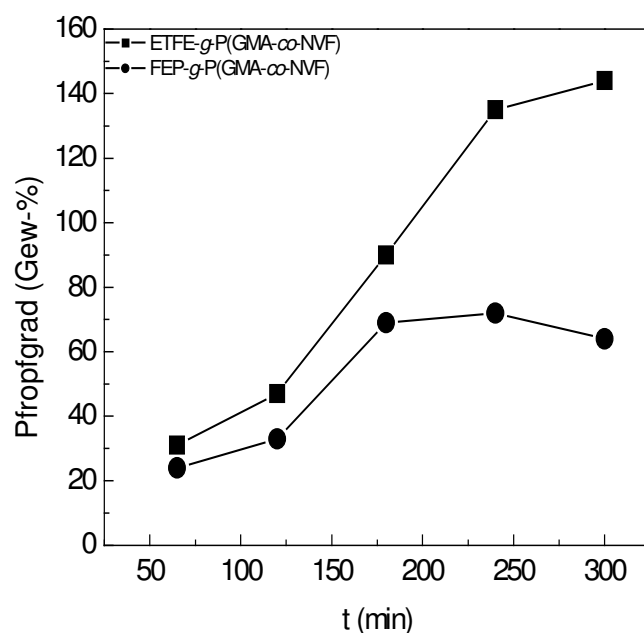


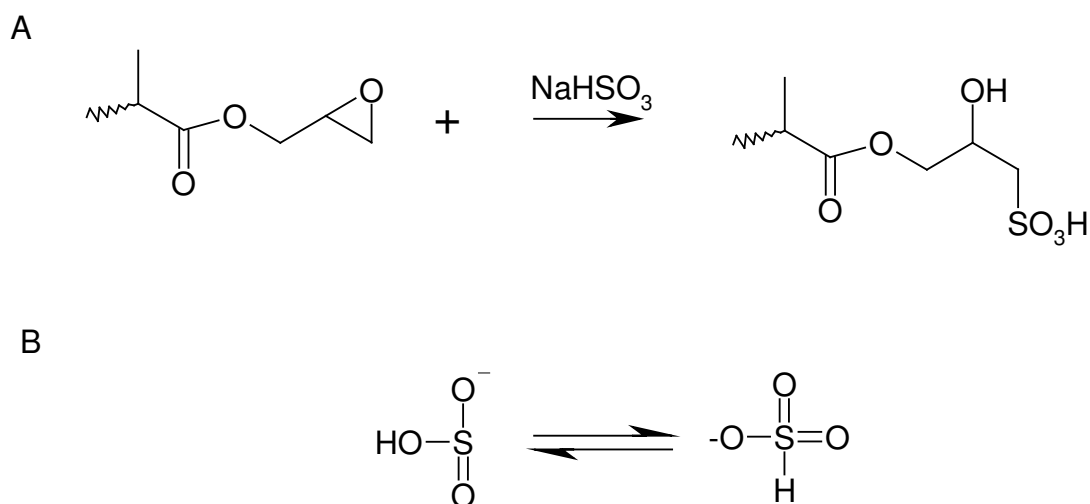
Abb. 4-26: Pfpfgrad von GMA-co-NVF (50:50 mol-%) auf ETFE- und FEP - Folien; Lösungsmittel Methanol; Reaktionstemperatur 60 °C: Bestrahlungsdosis 50KGy

Um freie Elektronenpaare auf der Folie zu erzeugen, werden die gepfropften NVF - Einheiten durch eine Hydrolyse in Amine umgewandelt. Diese muss nach der Sulfonierung bzw. Phosphorylierung erfolgen, damit die dafür benötigten Epoxidringe noch vorhanden sind.

4.5.3 Sulfonierungs- und Phosphorylierungsreaktion

4.5.3.1 Sulfonierungsreaktion

Zur Erzeugung von protonleitfähigen Membranen sind polymeranaloge Umsetzungen notwendig. Wie in Schema 4-9 dargestellt, können durch nukleophile Ringöffnungen mit NaHSO_3 oder H_3PO_4 Ionenaustauschergruppen auf den Folien erzeugt werden.



Schema 4-9: A: Sulfonierungsreaktion mit NaHSO_3 , B: Tautomerie des Hydrogensulfites

Die Sulfonierungsreaktion mit NaHSO_3 wird erst durch die Tautomerie des Hydrogensulfites möglich. Eines der Tautomere stellt eine aktive Spezies dar, die den Epoxidring angreift [161, 162].

Das Sulfonierungsmittel ist eine Mischung bestehend aus Na_2SO_3 / NaHSO_3 / 2-Propanol/ Wasser im Verhältnis 10/ 3/ 10/ 77 Gew.-%. Die Reaktion ist unabhängig vom Grundgerüst nach einer Reaktionszeit von 5 h bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C abgeschlossen.

Der Umsatz der Sulfonierungsreaktion ließ sich gravimetrisch oder über die Ionenaustauschkapazität bestimmen. Mit zunehmendem Pfropfgrad steigt der Sulfonierungsgrad bis zu einem Maximum bei 87 %.

Wird die Konzentration an Sulfonsäure in den Folien zu hoch, ist es durch die sterischen Effekten sowie durch die zunehmend auftretenden abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Sulfonsäuregruppen nicht mehr möglich, weitere Sulfonsäuregruppen einzuführen. Die höchste Dichte an Sulfonsäuregruppen betrug 2,8 mmol/ g für ETFE – Folien bei Pfropfgraden über 100 Gew.-% (siehe Abbildung 4-27 a). Werden Folien mit höheren Pfropfgraden sulfoniert, so hat das keinen Einfluss auf die Dichte an Sulfonsäuregruppen. Diese steigt auch bei höheren Pfropfgraden nicht über 2,8 mmol/ g. Dadurch nimmt der Umsatz mit zunehmender Anzahl an GMA - Einheiten ab. Sehr hohe Pfropfgrade begünstigen den mechanischen Abbau der Membranen während der Sulfonierungsreaktion.

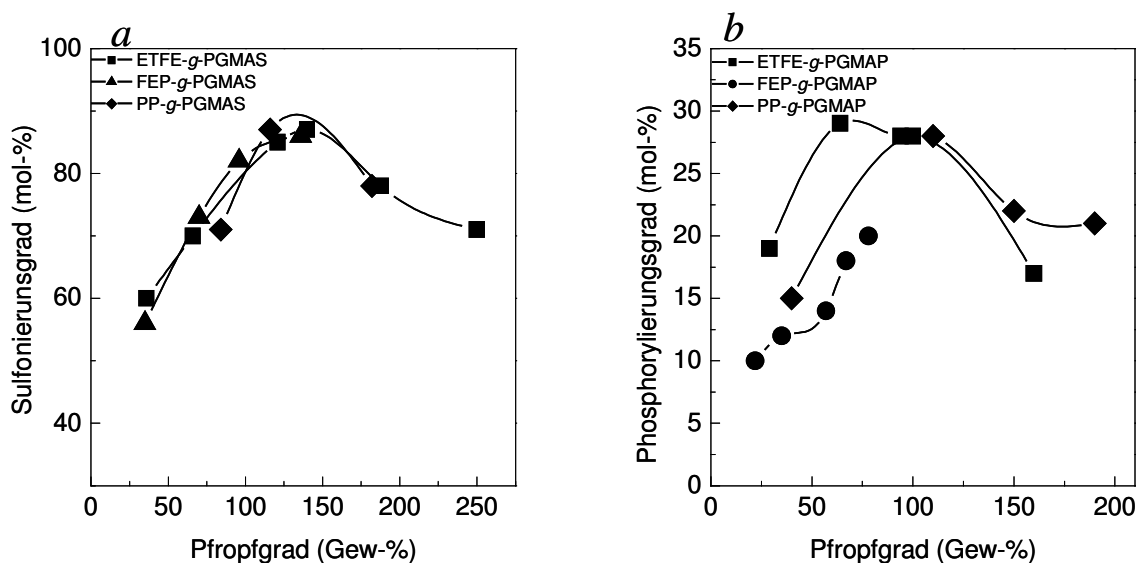
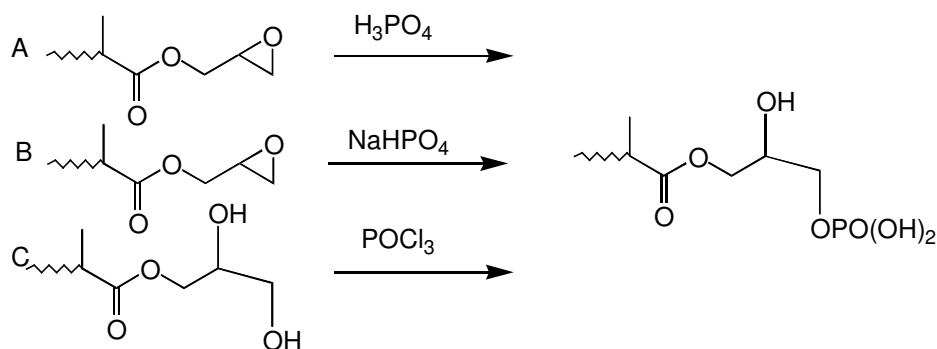


Abb. 4-27: Einfluss des Pfropfgrades auf die a: Sulfonierungsreaktion b: Phosphorylierungsreaktion von ETFE-, FEP-, PP-g-PGMA Folien; Reaktionszeit 5 h; Reaktionstemperatur 80 °C

4.5.3.2 Phosphorylierungsreaktion

Phosphate, als schwache Säuren, bieten beim Einsatz in Brennstoffzellen den Vorteil, dass die Bedingungen milder werden und somit kostengünstigere Katalysatoren bei höheren Betriebstemperaturen genutzt werden können. Um die geringere Säurestärke der Phosphatgruppen zu kompensieren, sollte in Bezug zu sulfonierten Membranen ein erhöhter Anteil an Phosphaten auf den Folien eingeführt werden. Zur Erreichung dieses Zieles wurden verschiedene Reaktionswege untersucht.

Eine Möglichkeit besteht nach Schema 4-10 in der polymeranalogen Umsetzung gepfropfter Epoxidringe mit konzentrierter Phosphorsäure [161]. Die Phosphorylierungsreaktion verläuft nach den in Abbildung 4-27 b gezeigten Ergebnissen im Vergleich zur Sulfonierungsreaktion mit geringeren Umsätzen. Die Ausbeuten steigen mit zunehmendem Pfropfgrad bis zu einem Maximalwert von 30 % für ETFE-g-PGMAP und für PP-g-PGMA. Dies entspricht einer Dichte an Phosphatgruppen von 0,9 mmol/ g. Für FEP-g-PGMA betrug der höchste Umsatz 20 %. In weiteren Synthesewegen sollte die Effizienz der Phosphorylierungsreaktionen verbessert werden. Hierzu kamen ETFE-g-PGMA zur Anwendung.



Schema 4-10: untersuchte Synthesewege zur Erzeugung von Phosphatgruppen auf Folien; A : Einsatz von konz. H_3PO_4 , B: Einsatz von Phosphorsäurederivaten; C: Einsatz von POCl_3 .

Bei der Reaktion mit Phosphorsäure kommt es neben der gewünschten Phosphorylierungsreaktion zur Vernetzung und hauptsächlich zur sauren Hydrolyse der Epoxidringe. Um Abhilfe zu schaffen, können Epoxide mit Phosphorsäurederivaten, wie Natriumhydrogenphosphat [161], unter milderen Bedingungen umgesetzt werden, bei denen keine Hydrolyse mehr stattfindet. Die Reaktionsbedingungen wurden von den Sulfonierungsreaktionen übernommen. Im Vergleich zu den Reaktionen mit konzentrierter Phosphorsäure, in welchen Produkte mit IEC's von 1,5 meq/ g erzeugt wurden, ließen sich mit Natriumhydrogenphosphat bei identischen Pfropfgraden nur Membranen mit IEC's von 0,6 meq/ g erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-7 dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit Phosphatgruppen einzuführen, stellt der folgende Syntheseweg dar. Zunächst werden die gepfropften Epoxidringe zu Alkoholen hydrolysiert und diese mit POCl_3 umgesetzt [161]. In einer folgenden Hydrolyse entstehen die Phosphatgruppen.

Dieser Weg kann nicht nur für hydrolysierte Glycidylmethacrylateinheiten sondern auch für gepfropfte Monomere, die Hydroxygruppen tragen, wie z. B. HEMA und HEA, angewendet werden. Die Pfropfreaktion dieser Monomere wurde bereits in Abschnitt 4-3 beschrieben.

Der Verlauf der Reaktion ließ sich gravimetrisch sowie durch FTIR - Spektroskopie verfolgen.

Bis auf die Reaktion mit Natriumhydrogenphosphat werden nach allen Synthesen ähnliche Ausbeuten erreicht. Der niedrigere Umsatz bei der Verwendung von Natriumhydrogenphosphat wird auf die geringere Reaktivität im Vergleich zu Phosphorsäure oder POCl_3 zurückgeführt. Die Umsetzung mit POCl_3 hat den Nachteil, dass die Membranen aufgrund der Reaktionsbedingungen zerbrechlich werden.

Trotz verschiedener Synthesestrategien war es nicht möglich, die Phosphatgruppendichte auf den Membranen zu erhöhen. Denkbar wäre, dass der Umsatz nicht ausschließlich von der Anzahl der Epoxidgruppen abhängt, sondern auch sterische Faktoren und abstoßende Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen.

Die Nutzung von Phosphorsäure ist im Vergleich zur Verwendung von POCl_3 einfacher, preiswerter und schonender für die umzusetzende Folie. Aus diesem Grund wurde diese Methode für weitere Untersuchungen ausgewählt.

Tab. 4-7: Ergebnisse der unterschiedlichen Phosphorylierungsmethoden; Einsatz von konz. H_3PO_4 ; Einsatz von Phosphorsäurederivaten; Einsatz von POCl_3 .

Membran	Pfropfgrad (Gew.-%)	IEC (meq/g)	Phosphorylierungsgrad (%)
ETFE-g-PGMA/ H_3PO_4	100	1,5	28
ETFE-g-PGMA/ Na_2HPO_4	105	0,6	13
ETFE-g- PHEMA/ POCl_3	96	0,9	25
ETFE-g-PHEA/ POCl_3	95	1,3	28

4.5.3.3 Sulfonierung und Phosphorylierung vernetzter Membranen

Durch die Einführung von Vernetzern sinkt der Anteil an funktionellen Gruppen, die für Sulfonierungs- bzw. Phosphorylierungsreaktionen auf dem Pfropfpolymer zur Verfügung stehen. Zudem behindert das Netzwerk die Diffusion der notwendigen Reagenzien [163].

Sulfonierung

Der Einfluss von Vernetzern auf die Sulfonierungsreaktion kann mit Hilfe der Kationenaustauschkapazität bestimmt werden. Je höher der Vernetzeranteil desto niedriger wird die durch Titration gemessene Kationenaustauschkapazität für alle untersuchten Grundgerüste.

Bei Folien, die in Anwesenheit von 8 mol-% Vernetzer gepfropft wurden, konnte keine Sulfonierungsreaktion beobachtet werden.

In Abbildung 4-28 ist am Beispiel von ETFE-g-PGMAS der Einfluss der verschiedenen Vernetzer bei unterschiedlichen Pfropfgraden auf die IEC zu sehen. Die IEC kann als Indiz für die Leitfähigkeit genommen werden und sollte bei Werten über 1,0 meq/g liegen.

Zur Synthese von Membranen mit einer ausreichenden Dichte an Sulfonsäuregruppen sind für vernetzte Membranen Pfropfgrade von über 150 Gew.-% nötig.

Für FEP- und PP-Folien wurde wie erwartet mit zunehmendem Vernetzeranteil ein sinkender Umsatz der Sulfonierungsreaktion beobachtet. Bei 2 mol-% Vernetzer konnten auf FEP-Folien nur IEC's unter 1,0 meq/g bestimmt werden. Einzig für FEP-g-P(GMA-co-MBAA) mit 5 mol-% MBAA im Ansatz betrug die IEC von 1,1 meq/g. Ein analoges Verhalten wurde für PP-Folien gefunden.

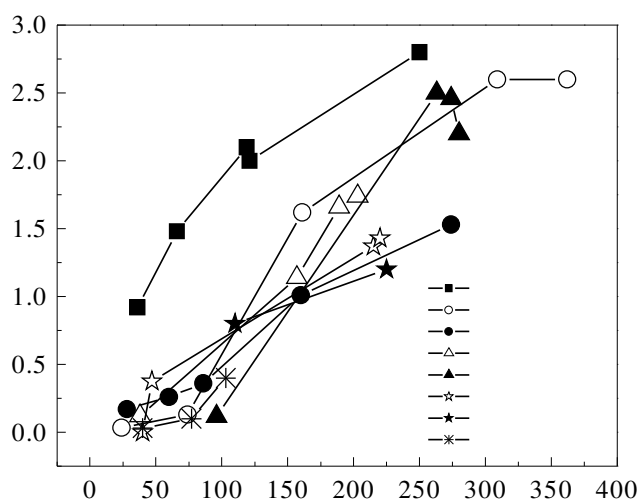


Abb. 4-28: Vergleich der erreichten IEC von vernetzten und unvernetzten sulfonierten ETFE-Membranen

Phosphorylierung

Wie in Tabelle 4-8 dargestellt sind die Einflüsse des Vernetzeranteils im Pfropfpolymer auf die Phosphorylierungsreaktion nicht so ausgeprägt wie auf die Sulfonierungsreaktion.

Einerseits wird bei der Phosphorylierungsreaktion mit wesentlich konzentrierteren Reagenzien gearbeitet. Andererseits ist hier der Umsatz nicht so stark von der Anzahl an Epoxidgruppen abhängig, weil aufgrund der voluminösen Phosphatgruppen die Diffusion der Reagenzien behindert ist. Die gemessenen IEC's bei verschiedenen Vernetzeranteilen liegen bei ca. 1,5 meq/g. Die Unterschiede bei den FEP-

Membranen können auf die niedrigeren Pfropfgrade in Anwesenheit von Vernetzer zurückgeführt werden.

Tab. 4-8: Einfluss der verwendeten Vernetzer sowie des Vernetzeranteils im Pfroppolymer auf die gemessene IEC nach der Phosphorylierungsreaktion; Einsatzmenge Vernetzer 5 mol-%

Folie	IEC (meq/g)				
	ohne	MBAA	TEGDA	DAM	DVTDS
ETFE	1,6	1,2	1,4	1,5	1,4
FEP	1,0	1,1	0,65	0,55	-
PP	1,5	1,3	1,2	1,3	0,9

4.5.3.4 Einfluss von Comonomeren auf die Sulfonierungs- und die Phosphorylierungsreaktion

Der Sulfonierungs- und Phosphorylierungsgrad für Membranen, die auf Pfropfcopolymeren basieren, ließ sich nur bei genauer Kenntnis der Zusammensetzung der Pfropfcopolymere bestimmen. Da diese nicht für alle untersuchten Polymersysteme vorhanden war, wurde der Umsatz über die IEC verfolgt. Wie erwartet sinkt bei steigendem Anteil an nicht reaktiven Comonomereinheiten die IEC. In Abbildung 4-29 sind die IEC's von sulfonierten Membranen mit verschiedenen Comonomeren dargestellt. Trotz eines hohen Comonomeranteils liegen die IEC's deutlich über der von Nafion[®] (0,9 meq/ g). Nur für FEP wurden niedrigere Werte gefunden.

Analog den Beobachtungen zur Untersuchung des Einflusses des Vernetzeranteils wurde auch hier beobachtet, dass die Umsätze der Phosphorylierungsreaktion nur gering von der Art des Comonomers und des Anteils im Pfroppolymer abhängen. Die IEC's betrugen ca. 1,5 meq/ g (siehe Tabelle 4-9).

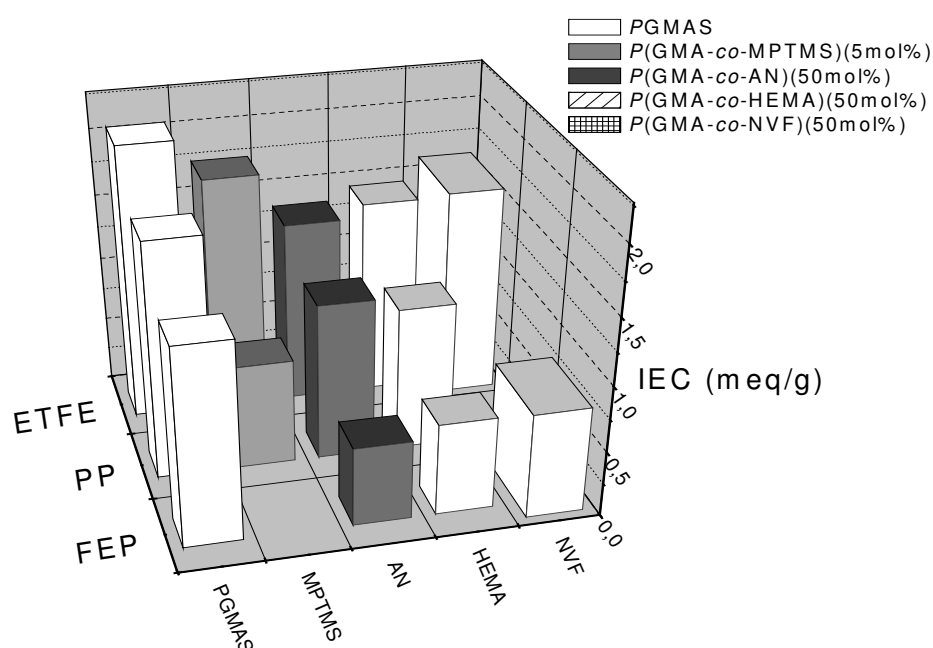


Abb. 4-29: Einfluss der Comonomere auf die IEC nach der Sulfonierungsreaktion

Tab. 4-9: Einfluss der verwendeten Comonomere auf die IEC nach der Phosphorylierung

Folie	IEC (meq/g)			
	HEMA (50:50) mol-%	GMA:AN (50:50) mol-%	GMA:MPTMS 5 mol-%	GMA:NVF (50:50) mol-%
ETFE	1,2	1,3	1,4	1,0
FEP	0,6	0,8	-	0,7
PP	1,3	1,4	-	-

Bei der Sulfonierungs- und Phosphorylierungsreaktion von mit GMA/NVF gepfropften Folien kommt es zur Hydrolyse der NVF – Einheiten. Diese ließ sich FTIR – spektroskopisch durch das Verschwinden der Absorptionsbande der C=O-Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von 1680 cm^{-1} und über die NH_2 -Valenzschwingung bei 3362 cm^{-1} verfolgen und naßchemisch mit Ninhydrin nachweisen.

Fazit:

Es konnten Protonenaustauschermembranen aus FEP- ETFE- und PP-Grundgerüsten auf Basis von gepfropftem PGMAS synthetisiert werden. Die maximale IEC betrug 2,8 meq/g und wurde bei Pfropfgraden von über 100 Gew.-% erhalten.

Der Einsatz von Vernetzern mit Acrylatstrukturen führte bei niedrigen Einsatzmengen zu einer Erhöhung des Pfropfgrades.

Durch die Verwendung von Vernetzern, die die Diffusion der Sulfonierungsmittel zu den reaktiven Stellen behindern, oder von Comonomeren ließ sich der Umsatz der Sulfonierungsreaktion deutlich beeinflussen. Um IEC's über 1,0 meq/g zu erreichen, waren Pfropfgrade von über 150 Gew.-% nötig.

Der effizienteste Methode zur Fixierung von Phosphatgruppen auf den Folien ist die Reaktion mit konzentrierter Phosphorsäure, bei der Membranen mit IEC's um 1,5 meq/g hergestellt werden konnten.

Die untersuchten Reaktionsschritte ermöglichen den Zugang zu bipolaren Membranen mit IEC's von 1,5 meq/g für ETFE und 0,6 meq/g für FEP zu synthetisieren.

Die ausführlichen Daten zu den hergestellten Membranen finden sich in Anhang 7.2.4

4.6 Polymeranaloge Umsetzungen mit Triethylphosphit

Elektrolytmembranen auf Basis von Phosphorderivaten zur Anwendung in Brennstoffzellen waren in den letzten Jahren Gegenstand vieler Untersuchungen. Hierbei wurden thermisch stabile Polybenzimidazol - oder Polyethylenimin - Grundgerüste mit Phosphorsäure imprägniert [26, 47, 163]. Diese Membranen haben den erheblichen Nachteil, dass in Anwesenheit von Wasser die Phosphorsäure ausgewaschen wird. Eine Lösung dieses Problems ist eine kovalente Bindung der Phosphorsäure an das Polymergrundgerüst.

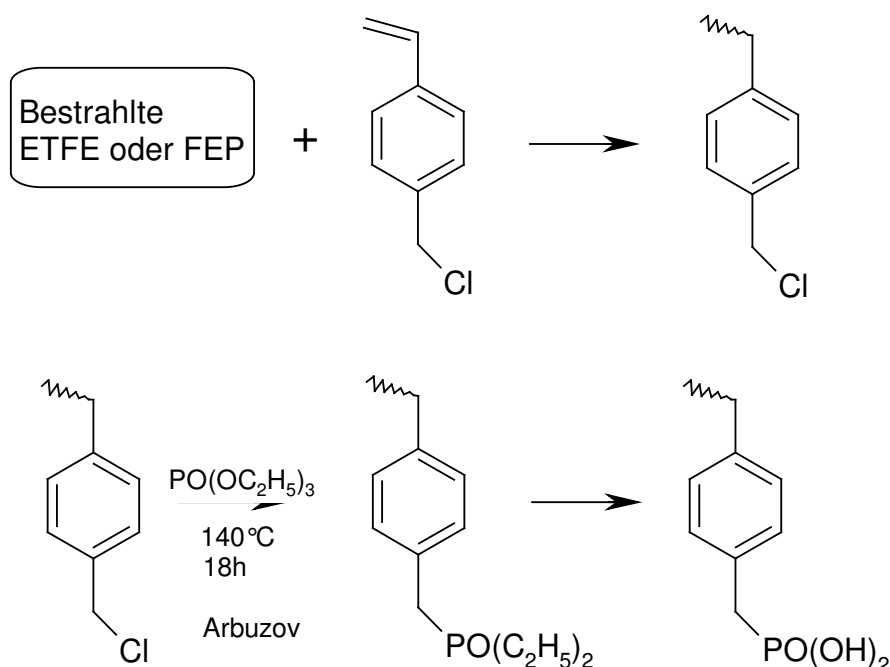
Aufgrund der chemischen und thermischen Instabilität von Membranen mit Phosphatgruppen [164], welche über eine Sauerstoff – Phosphor – Bindung mit der Polymerkette verbunden sind, wurde versucht die elektronenleitenden Gruppen über die stabilere Kohlenstoff – Phosphor – Bindung an das Grundgerüst zu knüpfen. Die so entstehenden Phosphonsäuregruppen sind bisher aufgrund der Schwierigkeiten, Membranen mit C – P - Bindungen herzustellen, wenig untersucht worden. Die meisten der beschriebenen Synthesen sind sehr aufwendig [27,36-37].

Phosphonierte Membranen haben im Vergleich zu sulfonierten Membranen verbesserte thermische Eigenschaften und besitzen eine niedrigere Methanol-Permeation als Nafion[®] [39]. Zusätzlich werden durch die geringere Säurestärke der Phosphonsäure die Bedingungen in der Brennstoffzelle milder und ermöglichen den Betrieb bei höheren Temperaturen.

Eine einfache Synthese von phosphonierten Polymeren stellt die Reaktion von halogenierten Polymeren mit Phosphonierungsreagenzien über die Arbuzov – Reaktion dar [165]. Hierbei reagieren Alkylhalide mit Trialkylphosphiten zu Dialkylphosphonaten. Während der Reaktion wird ein trivalentes Phosphor (III) in ein pentavalentes Phosphor (V) umgewandelt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Membranen mit Phosphonsäuregruppen durch polymeranaloge Umsetzungen von gepfropften Alkylhalogenen mit Triethylphosphit über den in Schema 4-11 dargestellten Weg erhalten.

Um die Arbuzov - Reaktion mit unterschiedlichen Alkylhalogenen zu untersuchen, kamen verschiedene pfropffähige Monomere, die ein Halogen tragen, zur Anwendung. Außer Vinylbenzylchlorid (VBC) sind nur wenige solcher Monomere kommerziell erhältlich. Aus diesem Grund wurden Halogene auch durch polymeranaloge Umsetzungen von gepfropftem PHEMA mit PCl_3 auf den Folien eingeführt.



Schema 4-11: Strategie zur Synthese von phosphonierten Membranen

4.6.1 Pfropfreaktion von VBC und VBC/AN

Um ausreichende Leitfähigkeiten zu erreichen, muss die geringere Säurestärke der Phosphonsäure durch mehr protonenleitende Gruppen ausgeglichen werden [38]. Aus diesem Grund ist ein hoher Pfropfgrad von VBC sehr wichtig. Die Pfropfreaktionen wurden in Masse und in Lösung unter den in Tabelle 4-10 dargestellten Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Tab. 4-10: Reaktionsbedingungen für die Pfropfpolymerisation von VBC

Monomer	Monomer/Lösungsmittel [mol-%]	Lösungsmittel
VBC	100	-
VBC	70	Toluol
VBC	50	Toluol
VBC/AN (70:30)	100	-

Der höchste Pfropfgrad ließ sich, wie in Abbildung 4-30 gezeigt, bei der Massepolymerisationen erhalten. Der Endpfropfgrad nimmt mit sinkender Monomerkonzentration im System ab. Vermutlich werden wegen der unterschiedlichen Radikalkonzentrationen und Monomer – Grundgerüst – Wechselwirkungen für ETFE-g-PVBC höhere Pfropfgrade als für FEP-g-PVBC beobachtet.

Durch die Verwendung von AN als Comonomer, welches aufgrund seines Volumens schnell diffundieren kann, wird der Pfropfgrad deutlich erhöht (siehe Abbildung 4-30). Ähnliches wurde in unseren Arbeitskreis für die Pfropfcopolymerisation des Donor-Akzeptor-Systems Styrol/AN gefunden [128].

Am Ende der Reaktion betrug der Anteil von AN im Pfropfpolymer für ETFE-g-P(VBC-co-AN) 35mol-% und für FEP-g-P(VBC-co-AN) 33 mol-%.

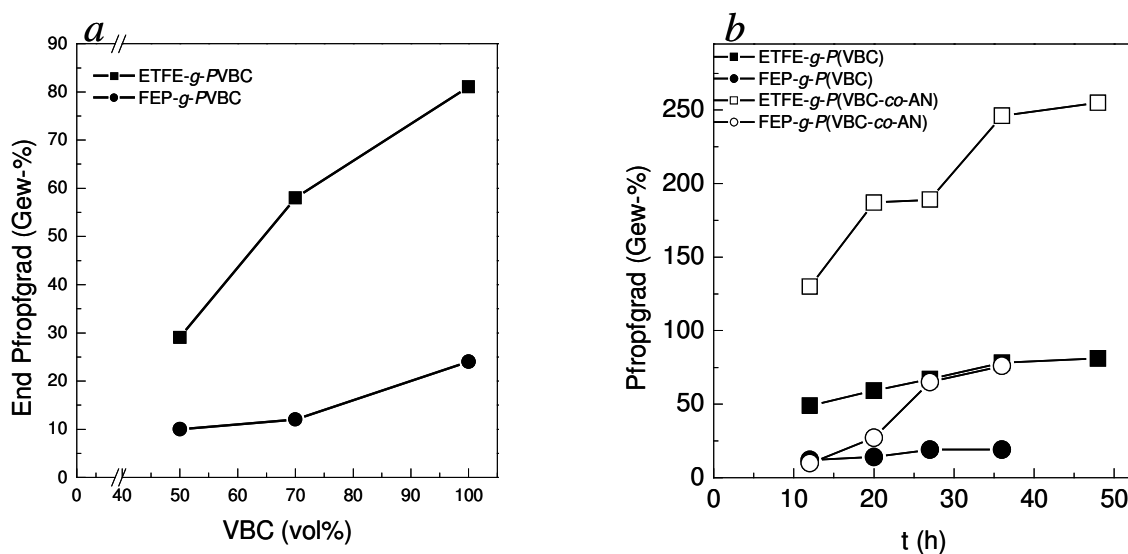
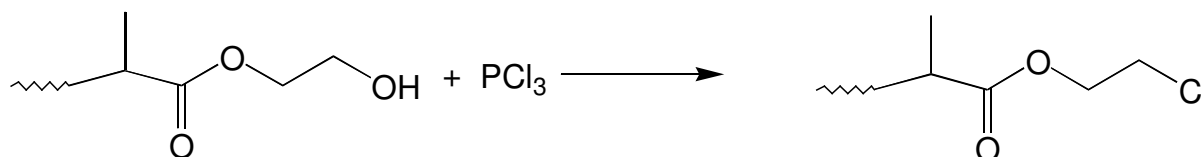


Abb. 4-30: a: Einfluss der Monomerkonzentration auf den Endpfropfgrad, b: Einfluss der Reaktionszeit auf den Pfropfgrad von VBC und VBC/AN; VBC/AN 70/30 mol-% auf ETFE- und FEP-Folien

4.6.2 Umsetzung von gepfropftem PHEMA zu PCEMA

Die Pfropfreaktion von HEMA auf ETFE-Folien wurde bereits in Kapitel 4.4 beschrieben. Nach Schema 4-12 es ist möglich, durch die Reaktion der Hydroxygruppe mit PCl_3 ein Chlorethylmethacrylat (CEMA) herzustellen. Die Reaktion verläuft in trockenem Dioxan bei Raumtemperatur und ist nach einer Reaktionszeit von 5 h abgeschlossen. Anhand von FTIR-Spektroskopie konnte die Reaktion über die OH-Valenzschwingung der Hydroxygruppen bei einer Wellenzahl von 3437cm^{-1} sowie über die Cl-C-Valenzschwingung der Alkylhalogene bei einer Wellenzahl von 981cm^{-1} nachgewiesen werden (siehe Anhang 7.1.5). Bei der Umsetzung lassen sich Umsätze von mehr als 90 mol-% erreichen.



Schema 4-12: Umsetzung von ETFE-g-PHEMA zu ETFE-g-PCEMA

4.6.3 Phosphonierungsreaktion nach Arbuzov

Die Phosphonierungsreaktion wurde in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und Temperatur in einem Bereich 100 - 160 °C in Schritten von 20 °C untersucht. Als Phosphonierungsreagenz kam eine Mischung von Triethylphosphit : Dichlorbenzol (50:50 Vol.-%) und Hydrochinon als Katalysator zum Einsatz. Der Phosphonierungsgrad wurde nach Gleichung 4-1 berechnet [167].

$$\text{Phosphonierungsgrad \%} = \frac{100 \cdot n(\text{Triethylphosphit})}{n\text{VBC}} \quad (4-1)$$

n = Molzahl

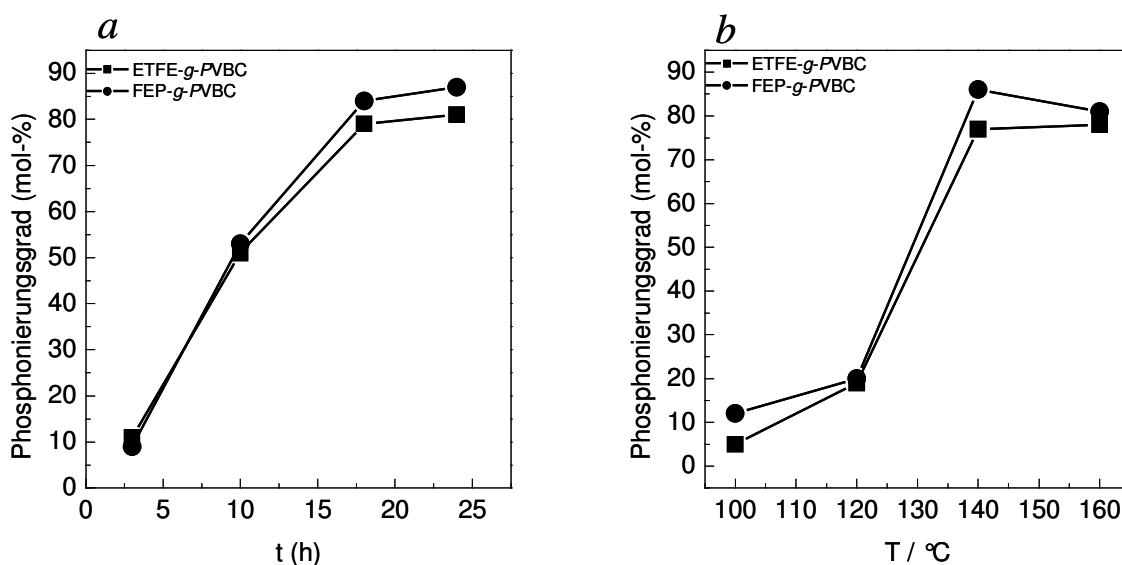


Abb. 4-31: a: Einfluss der Reaktionszeit auf den Phosphonierungsgrad, b: Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Phosphonierungsgrad von PVBC gepfropft auf ETFE und FEP; Temperaturbereich 100 – 160 °C; Triethylphosphit : Dichlorbenzol (50:50 Vol.-%)

In niedermolekularen Bereich findet die Arbuzov - Reaktion nur bei sehr hohen Temperaturen statt [165]. Ein analoges Reaktionsverhalten wurde bei der Umsetzung von gepfropftem VBC auf ETFE oder FEP gefunden, wie Abbildung 4-31 zeigt. Erst bei Temperaturen über 120 °C konnte ein Umsatz von mehr als 50 mol-% beobachtet werden. Ab einer Reaktionstemperatur von 140 °C steigt der Umsatz auf mehr als 90 mol-% für ETFE-g-PVBC und für FEP-g-PVBC. Der Phosphonierungsgrad nimmt

über die Reaktionszeit zu und erreicht ein Maximum nach 18 h. Für ETFE-*g*-P(VBC-*co*-AN) und FEP-*g*-(VBC-*co*-AN) ist der Phosphonierungsgrad trotz einer höheren Anzahl an reaktiven VBC niedriger, als für die gepfropften Folien ohne AN, wie in Tabelle 4-11 dargestellt ist. Als Ursache kommen Zyklisierungsreaktionen der gepfropften AN - Einheiten bei Temperaturen über 130 °C in Frage [168], in welchen sterisch anspruchsvolle Sechsringe gebildet werden, die die Diffusion des Phosphonierungsreagents behindern.

Bei der Phosphonierung von CEMA ließen sich obgleich eines kleinen Massenzuwachses während der Reaktion in den FTIR - Spektren keine neuen Absorptionsbanden, welche dem Diethylphosphonat zugeordnet werden können, finden. Möglicherweise stört die Carbonylfunktion der Methacrylate die Arbuzov-Umlagerung. Zudem sind die Membranen nach der Reaktion mit Triethylphosphit bei mechanischer Belastung instabil.

Die phosphonierten Membranen wurden hydrolysiert, um die gewünschte Phosphonsäuregruppe zu erhalten. Dabei entstehen bei den PCEMA gepfropften Membranen während der Hydrolyse schwarze Produkte, was auf eine Zersetzung des Pfropfpolymers hindeutet. Nach der Hydrolyse konnte keine Ionenaustauschkapazität festgestellt werden.

Für die Hydrolysereaktion der mit PVBPO(OC₂H₅)₂ gepfropften Membranen betrug der Umsatz bis zu 80 mol-%. In Abbildung 4-32 a sind die FTIR - Spektren einer gepfropften FEP - Membran vor und nach der Phosphonierung sowie nach der Hydrolyse gezeigt. Die charakteristischen Absorptionsbanden der C-P-O-C Bindungen des Phosphonatesters erscheinen bei Wellenzahlen von 1027 - 1025 cm⁻¹. Nach der Hydrolyse sind diese nicht mehr im Spektrum sichtbar und eine neue Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 3000 cm⁻¹, die der OH-Valenzschwingung der Phosphonsäuregruppe zugeordnet werden kann, erscheint.

Zusätzlich können die Phosphonatester mit Hilfe der TGA nachgewiesen werden. Nach Abbildung 4-32 b tritt bei FEP-*g*-PVBPO(OC₂H₅)₂ bei einer Temperatur von 285 °C eine Stufe im Thermogramm auf, die ihre Ursache in der thermischen Zersetzung des Diethylphosphonates zu Phosphorsäure unter Abspaltung von Ethylen hat. Diese Stufe kann bei der hydrolysierten Membran nicht gefunden werden. Interessant sind die sehr hohen thermischen Stabilitäten der phosphonierten Membranen im Vergleich zu sulfonierten und phosphorylierten Membranen, wo die Zersetzung bereits bei Temperaturen unter 200 °C beginnt. Im Gegensatz dazu zersetzen sich phosphonierte Membranen erst ab einer Temperatur von 400 °C.

Tab. 4-11: Ionenaustauschkapazität der gepfropften Membranen

Membran	mmol-VBC /g gepfropfte Membran	Phosphonierungs- grad [mol-%]	IEC [meq/g]
ETFE-g-PVBPO ₃ H ₂ PG (81 Gew.-%)	2,93	81	3,24
FEP-g-PVBPO ₃ H ₂ PG (24 Gew.-%)	1,58	86	1,8
ETFE-g-P(VBPO ₃ H ₂ -co-AN) PG (187 Gew.-%)	3,43	48	2,5
ETFE-g-P(VBPO ₃ H ₂ -co-AN) PG (76 Gew.-%)	2,32	42	1,38

Wie erwartet nimmt die IEC mit steigendem Pfropfgrad zu. Der höchste Gehalt an Phosphonsäuregruppen wurde für ETFE-g-PVBCPO₃H₂ erhalten. Alle hier bestimmten IEC sind signifikant höher als die IEC von Nafion[®] (0,9 meq/g).

Fazit:

Es wurde eine einfache Methode zur Herstellung von Membranen, welche Phosphonsäuregruppen tragen, entwickelt und optimiert. Alle synthetisierten Membranen besitzen höhere IEC's als Nafion und sind thermisch sehr stabil.

Die ausführlichen Daten zu den hergestellten Membranen finden sich in Anhang 7.2.5

4.7 Physikalische und chemische Eigenschaften der Membranen

4.7.1 Quellverhalten

Die Eigenschaft der Membranen in unterschiedlichen Medien zu quellen, hat einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit [170 -172], da die Wirkung auf der Anwesenheit von Säuregruppen beruht, die eine bestimmte Menge Wasser benötigen, um vollständig zu dissoziieren [173]. Eine zu hohe Quellung wirkt sich negativ auf die mechanische Stabilität der Membranen aus und führt zu einer ungewünschten Volumenänderung [174]. Dadurch wird die Methanolpermeation von der Anode zur Kathode gefördert und die Leistung der Brennstoffzelle sinkt [175, 176].

Die hier hergestellten Membranen setzen sich aus einem hydrophoben Grundgerüst und hydrophilen Seitenketten zusammen. Die Lösungsmittelaufnahme ist unter anderem abhängig von der Art der Pfropfpolymere, vom Pfropfgrad, vom Vernetzungsgrad, von der Kristallinität der Membranen und der ionenleitenden Gruppe [59, 177, 178].

Die Membranen sollen in Brennstoffzellen, insbesondere in DMFC, in einer Umgebung aus Methanol und Wasser zur Anwendung kommen. Daher ist auch das Quellverhalten der Membranen in wässriger Methanollösung von hohem Interesse. Methanol wird analog dem Wasser in den hydrophilen Domänen innerhalb der Membranen aufgenommen. Dort führt ein zu hoher Methanolgehalt zu einem Rückgang der Leitfähigkeit [179].

Methanol besteht aus einer hydrophilen OH-Gruppe und einer lipophilen CH₃-Gruppe. Möglicherweise wirkt es als eine Art von Surfactant. Dadurch wird die Benetzbarkeit der Membranen verbessert und die Quellung in Wasser/ Methanol – Lösungen gefördert.

In diesem Kapitel werden die Quelleigenschaften der Membranen in verschiedenen Umgebungsmedien getrennt nach Art der Austauschgruppe diskutiert.

Quelleigenschaften von sulfonierten Membranen

Eine mögliche Charakterisierung der Quellung von sulfonierten Membranen stellt die aufgenommene Wassermenge pro Säurefunktionen λ ($n \text{ H}_2\text{O} / n \text{ Säure}$) dar.

Einfluss des Grundgerüsts, der Höhe des Pfropfgrades sowie der Temperatur auf die Quellung unvernetzter Membranen in Wasser

In Abbildung 4-33 ist die Quellung in Wasser für verschiedene sulfonierte Folien in Abhängigkeit vom Pfropfgrad und Temperatur dargestellt. Generell ist bei niedrigen Pfropfgraden der Einfluss der hydrophoben Foliengrundgerüste erkennbar. Für ETFE-g-PGMAS, FEP-g-PGMAS und PP-g-PGMAS steigt die Wasseraufnahme mit zunehmenden Pfropfgrad nur in geringem Maße und es wird keine signifikante Änderung des Quellverhaltens von der Temperatur festgestellt.

Bei Pfropfgraden über 100 Gew.-% übertrifft die Masse an amorphen Polymerketten die der Folie. Ab diesem Punkt ist nur noch das Quellvermögen des Pfropfpolymers entscheidend und bestimmt die Tendenz der Wasseraufnahme.

Das Quellverhalten von ETFE-g-PGMAS ist in der Literatur beschrieben [113]. Für eine Membran mit einem Pfropfgrad von 110 Gew.-% und einer IEC von 2,5 meq/ g wurde $\lambda = 35$ bestimmt. Dieser Wert liegt 5 λ unter der hier ermittelten Quellung. Das

starke Quellvermögen des Pfpfropfpolymers wird darauf zurückgeführt, dass die Sulfonsäuregruppen an Seitenketten hängen und nicht wie bei Nafion® direkt mit dem Grundgerüst verknüpft sind. Somit wird die Bildung von flexiblen Strukturen, die leichter mit Wasser in Wechselwirkung treten können, ermöglicht.

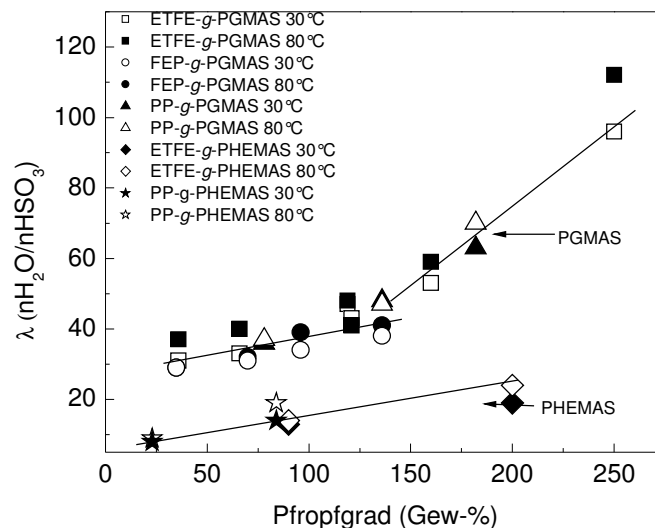


Abb. 4-33: Einfluss des Pfropfgrades von sulfonierten Membranen auf Basis von gepfropften PGMA und PHEMAS auf die Quelleigenschaften in Wasser

Zudem kommt es im Temperaturbereich von 30 – 80 °C zu einer Zunahme der Quellung. Beispielsweise führt bei ETFE-g-PGMAS - Membranen mit einem Pfropfgrad von 250 Gew.-% eine Temperaturerhöhung um 50 °C zu einer Steigerung um $\lambda = 16$. Im Vergleich wird für PP-g-PGMAS mit einem Pfropfgrad von 182 Gew.-% eine Zunahme von $\lambda = 7$ gefunden.

Einfluss der Art des Pfropfpolymers von unvernetzten Membranen auf die Quellung in Wasser und 3 M wässriger Methanollösung

Membranen auf Basis von sulfonierten Glycidylmethacrylaten nehmen bei identischen Pfropfgraden und IEC's deutlich mehr Wasser auf ($\lambda = 41$), als Membranen auf Basis von PHEMAS ($\lambda = 14$). Dieses Verhalten kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Einerseits bildet sich bei der polymeranalogen Umsetzung von GMA mit Natriumsulfit neben der Sulfonsäuregruppe eine zusätzliche hydrophile Hydroxyfunktion (siehe Schema 4-9), die einen Beitrag zur Quellung der Membran leistet. Andererseits führt die interne Vernetzung von mit PHEMAS gepfropften Membranen zu einer verminderten Quellfähigkeit [181]. Für ETFE-g-PHEMAS und PP-g-PHEMAS liegen die λ - Werte bei Pfropfgraden von 84 bzw. 90 Gew.-% und IEC über 1,5 meq/ g unter denen von Nafion ($\lambda_{\text{Nafion } 30^\circ\text{C}} = 13$; $\lambda_{\text{Nafion } 80^\circ\text{C}} = 17$). In der

Literatur [153] wird beschrieben, dass Membranen aus PHEMA und Polyacrylamidopropansulfonsäure nicht nur den Vorteil besitzen, genügend Wasser zur Protonenleitfähigkeit aufnehmen zu können, sondern auch ein im Vergleich zu Nafion[®] verbessertes Wasserrückhaltevermögen bei Temperaturen über 100 °C besitzen.

In Abbildung 4-34 und 4-35 ist die Quellung in Wasser und in 3M Methanol von ausgewählten Membranen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

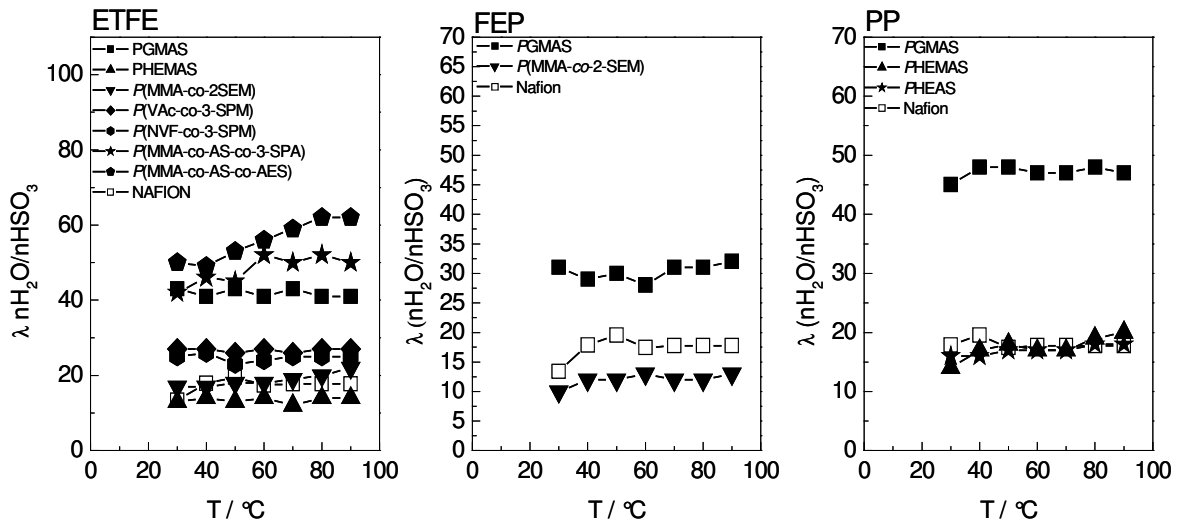


Abb. 4-34: Quellung sulfonierter Membranen auf Basis von unterschiedlichen Pfropfpolymeren in Wasser

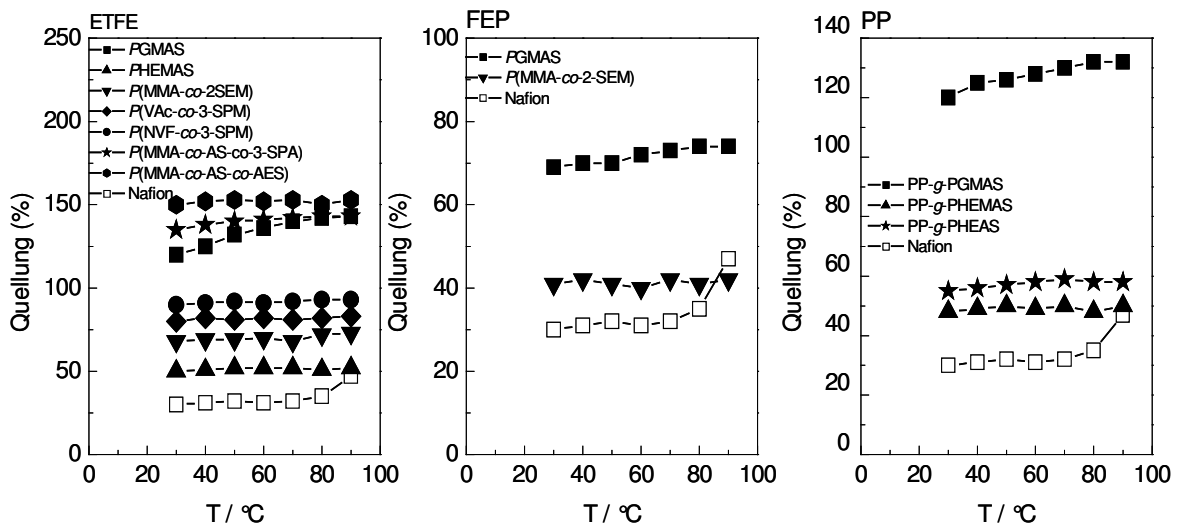


Abb. 4-35: Quellung von sulfonierten Membranen auf Basis von unterschiedlichen Pfropfpolymeren in 3M Methanol

Die insgesamt höchsten Wasseraufnahmen konnten für ETFE-*g*-P(MMA-*co*-AS-*co*-AES) sowie für ETFE-*g*-P(MMA-*co*-AS-*co*-3-SPA) ermittelt werden. Dies ist auch zu erwarten, da während der polymeranalogen Umsetzung hydrophile Carbonsäuregruppen gebildet werden. Ein Vergleich zwischen den entstandenen Amido- und Acrylatfunktionen ist aufgrund des hohen Carbonsäureanteils nicht möglich. Trotz der Verschlechterung des Quellverhaltens ist die Anwesenheit von Carbonsäureeinheiten nicht ausschließlich negativ zu bewerten, denn die Carbonsäuren liefern als schwache Säure auch einen Beitrag zur Leitfähigkeit.

Membranen auf der Basis von sulfonierten Methacrylaten sind sehr hydrophil. Von diesen wurde für ETFE-*g*-P(MMA-*co*-2-SEM) die geringste Quellung festgestellt, welche im Bereich von Nafion[®] liegt.

Auch Comonomereinheiten, die nicht an der Protonenleitung beteiligt sind, besitzen einen Einfluss auf die Eigenschaften. Dies kann am Beispiel von Membranen auf Basis von 3-Sulfopropymethacrylat beobachtet werden. So ist die Wasseraufnahme für ETFE-*g*-P(NVF-*co*-3-SPM) deutlich höher als für ETFE-*g*-P(VAc-*co*-3-SPM).

Abbildung 4-35 beschreibt das Quellverhalten der Membranen in einer 3M wässrigen Methanol – Lösung. Im Vergleich zu Wasser wird eine starke Quellung beobachtet, die ebenfalls abhängig von der Art des Pfropfpolymeren ist. Alle untersuchten Membranen nehmen mehr Methanollösung auf als Nafion[®].

Nach diesen Ergebnissen zeigt sich, dass Membranen, in denen die Sulfonsäuregruppe nah an der Hauptkette liegt weniger in Wasser und Methanol quellen. Für ETFE – Membranen auf Basis von gepfropften sulfonierten Methacrylaten ergab sich folgende Abstufung für die Quellung:

$$2\text{-SEM} < 2\text{-HEMA} < 3\text{-SPM} < \text{PGMAS}$$

Fazit:

Die Wasseraufnahme von Membranen, welche durch strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation hergestellt wurden, ist abhängig vom Pfropfgrad und von der Art des Pfropfpolymeren. Ein signifikanter Einfluss der Grundgerüste ist nicht zu beobachten. Die Quellung der Membranen in Wasser und in 3 M Methanol steigt mit zunehmender Temperatur. Diese Abhängigkeit wird erst bei Pfropfgraden über 100 Gew.-% erkennbar. Je länger die Kohlenstoffkette zwischen Pfropfpolymerhauptkette und Sulfonsäuregruppe desto ausgeprägter ist die Wasseraufnahme.

Sulfonierte Membranen auf Basis von gefropftem PGMA

Die polymeranaloge Umsetzung von gefropftem PGMA mit Na_2SO_3 verläuft mit hohen Umsätzen und stellt eine einfache Möglichkeit dar, Sulfonsäuregruppen einzuführen. Wie schon diskutiert, nehmen diese Membranen sehr viel Wasser pro Sulfonsäuregruppe auf. Aus Vorversuchen ist bekannt, dass diese ebenfalls eine niedrige chemische Stabilität besitzen.

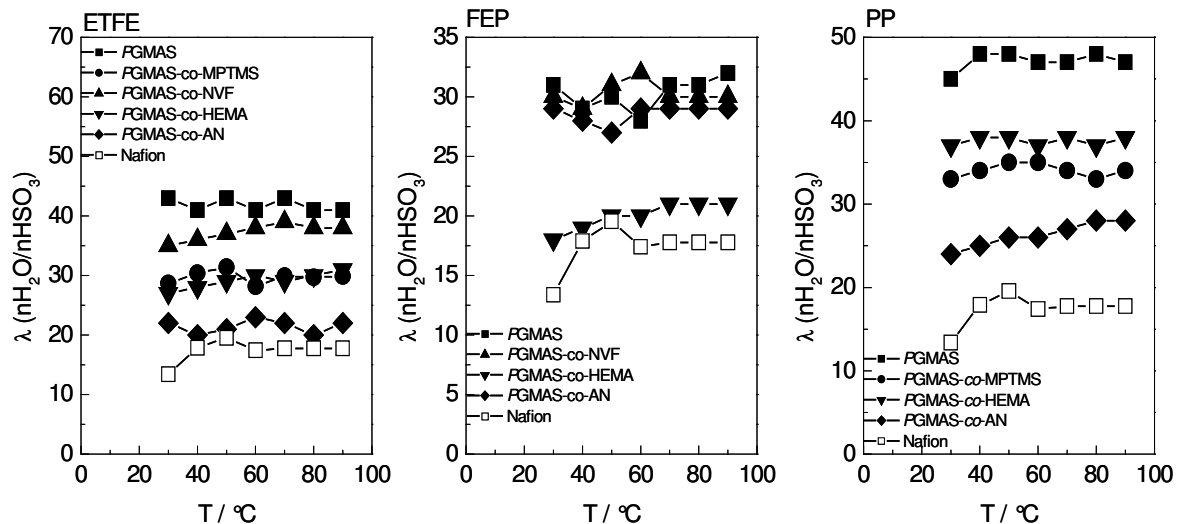


Abb. 4-36: Quellung von unterschiedlichen Membranen auf Basis von GMA bzw. GMA – Copolymeren in Wasser; Temperaturbereich 30 – 90 °C

Zur Verbesserung der Eigenschaften wurde GMA mit geeigneten Monomeren auf die verschiedenen Grundgerüste copolymerisiert. In Abbildung. 4-36 ist das Quellverhalten in Wasser dargestellt. Für ETFE – Membranen ergibt sich folgender Einfluss der verwendeten Comonomere auf das Quellverhalten:

$$\text{NVF} < \text{MPTMS} < \text{HEMA} < \text{AN}$$

Für ETFE-g-(PGMAS-co-AN) sinkt die Quellung im Vergleich zu ETFE-g-PGMAS um $\lambda = 20$ für Membranen mit einer IEC = 1,4 meq/ g, welche einem Pfropfgrad von 80 Gew-% entspricht. Die Wasseraufnahme für ETFE-g-(PGMAS-co-AN) liegt dabei im Bereich von Nafion®.

Der Einfluss der Comonomere kann auf unterschiedliche Weise verstanden werden. Erstens kommt es bei der Anwesenheit von Comonomeren zu einem abnehmenden Anteil an hydrophilen sulfonierten Monomereinheiten. Das Wasseraufnahmevermögen

lässt sich auch zudem mit der Hydrophilie der Comonomere korrelieren (z.B. NVF > AN).

Zweitens besteht bei der Verwendung von HEMA oder MPTMS die Möglichkeit, dass sich über die zweite reaktive Stelle des gepfropften Monomers ein Netzwerk bildet. Allerdings wurden die λ – Werte nicht in ausreichendem Maße gesenkt und sind im Vergleich zu Nafion[®] noch zu hoch, wie Abbildung 4-36 zeigt.

Fazit:

Durch die Auswahl geeigneter Comonomere, die keinen Beitrag zur Protonenleitfähigkeit leisten, wie z.B. AN, HEMA kann die Quellung der Membranen beeinflusst werden.

Quellung von sulfonierten, vernetzten Membranen auf Basis von PGMA in Wasser und 3M Methanol

Durch Vernetzung der gepfropften Polymerketten soll die Quellung der Membranen vermindert werden [121, 181]. Diese Vernetzung kann auf verschiedene Art und Weisen realisiert werden, z.B. durch nachträgliche β - Bestrahlung des Pfropfpolymers oder durch die Anwesenheit von Vernetzern direkt während der Pfropfpolymerisation. Literaturbekannt ist die Verwendung von Vernetzern, insbesondere Divinylbenzol, in der Pfropfpolymerisation von S auf fluorierte Grundgerüste [169]. Insgesamt stellt Einführung von Vernetzern eine sehr einfache Möglichkeit dar, die Quellung in unterschiedlichen Umgebungsmedien zu reduzieren sowie die chemische Stabilität der Membranen zu verbessern, ohne die anderen Eigenschaften deutlich negativ zu beeinflussen [121]. Zur Optimierung der Eigenschaften von Membranen auf Basis von PGMA kamen unterschiedliche Vernetzer zum Einsatz. Trotz der hohen Pfropfgrade, welche für eine ausreichende Ionenaustauschkapazität notwendig sind, führte die Anwesenheit von Vernetzern in allen hier untersuchten Systemen zu einer Verringerung der Wasseraufnahme und der Quellung in 3 M wässriger Methanolösung im Vergleich zu nicht vernetzten Membranen.

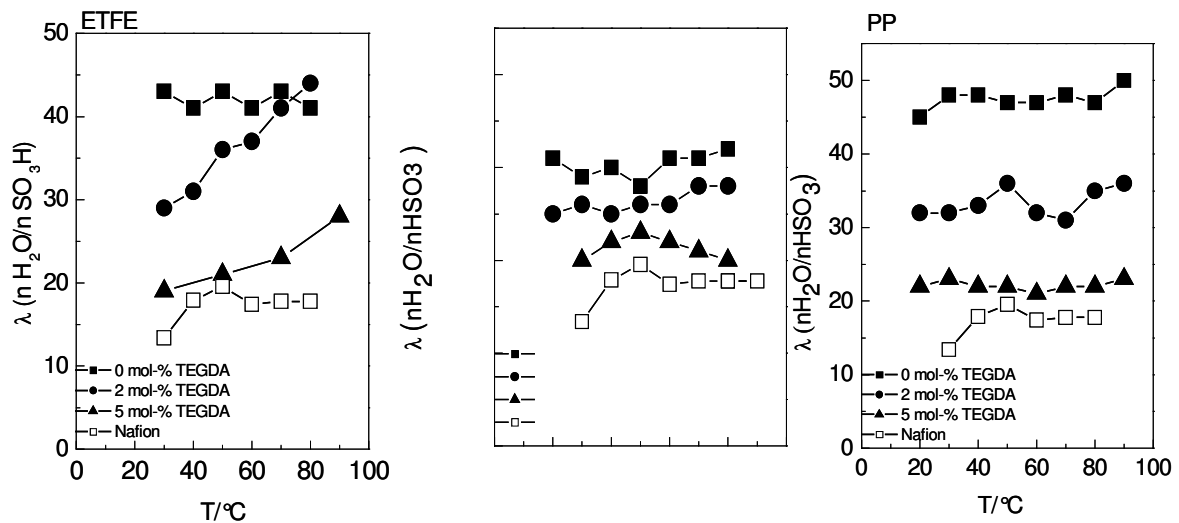


Abb. 4-37: Einfluss des Vernetzers TEGDA auf die Quellung in Wasser;
Temperaturbereich 30 – 90 °C

In Abbildung 4-37 ist beispielweise der Einfluss des Vernetzers TEGDA auf die Quelleigenschaften gezeigt. Mit zunehmendem Anteil an Vernetzer im Ansatz sinkt die Quellung der Membranen.

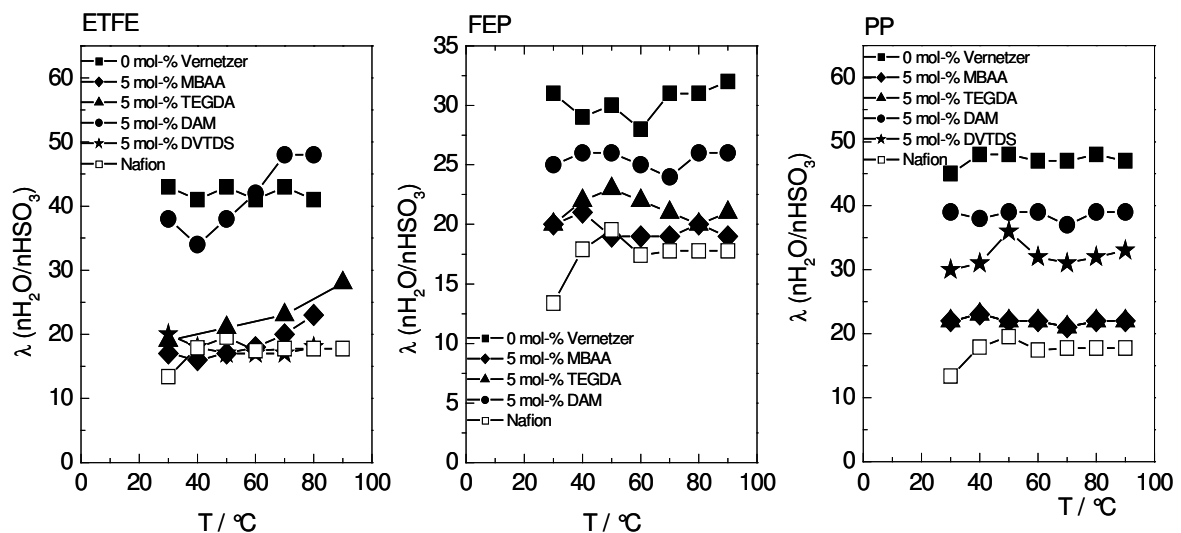


Abb. 4-38: Einfluss von 5 mol-% Vernetzer auf der Quellung in Wasser;
Temperaturbereich 30 – 90 °C

Für ETFE-g-P(GMAS-co-TEGDA) kann eine Temperaturabhängigkeit der Quellung beobachtet werden, welche vermutlich auf die hohen Pfropfgrade zurückzuführen ist.

Bei der Verwendung von 5 mol-% TEGDA wird im allgemeinen die Quellung der Membranen unter Beibehaltung von ausreichenden IEC's um $\lambda = 20$ gesenkt.

Abbildung 4-38 stellt die Quelleigenschaften von Membranen, die in Anwesenheit von 5 mol-% Vernetzer im Ansatz hergestellt wurden, in Wasser dar. Dabei ließen sich generell die Quellwerte für Nafion® erreichen.

Für ETFE-g-P(GMAS-co-DVTDS) und für ETFE-g-P(GMAS-co-MBAA) gelang es, trotz der hohen Pfropfgrade und Sulfonsäuredichten die Quellwerte von Nafion® zu unterschreiten. Die Ionenaustauschkapazitäten lagen hier über 1,0 meq/g.

Im Gegensatz dazu blieb bei PP - Membranen die Wasseraufnahme über der von Nafion®. Die niedrigsten Werte wurden für PP-g-P(GMAS-co-MBAA) und für PP-g-P(GMAS-co-TEGDA) erhalten.

Für FEP-P(GMAS-co-MBAA) konnte bei IEC's von 1,1 meq/g eine dem Nafion® entsprechende Wasseraufnahme ermittelt werden.

Auch bei der Nutzung von DAM als Vernetzer sinkt die Quellung mit zunehmenden DAM – Anteil. Jedoch lagen die λ -Werte bei einer Einsatzmenge von 8 mol-% über denen von Nafion®. Für DAM mit drei Doppelbindungen pro Vernetzermolekül, wäre eine effektivere Verringerung der Quellung zu erwarten. Möglicherweise ist die tatsächlich gepfropfte DAM – Menge zu niedrig.

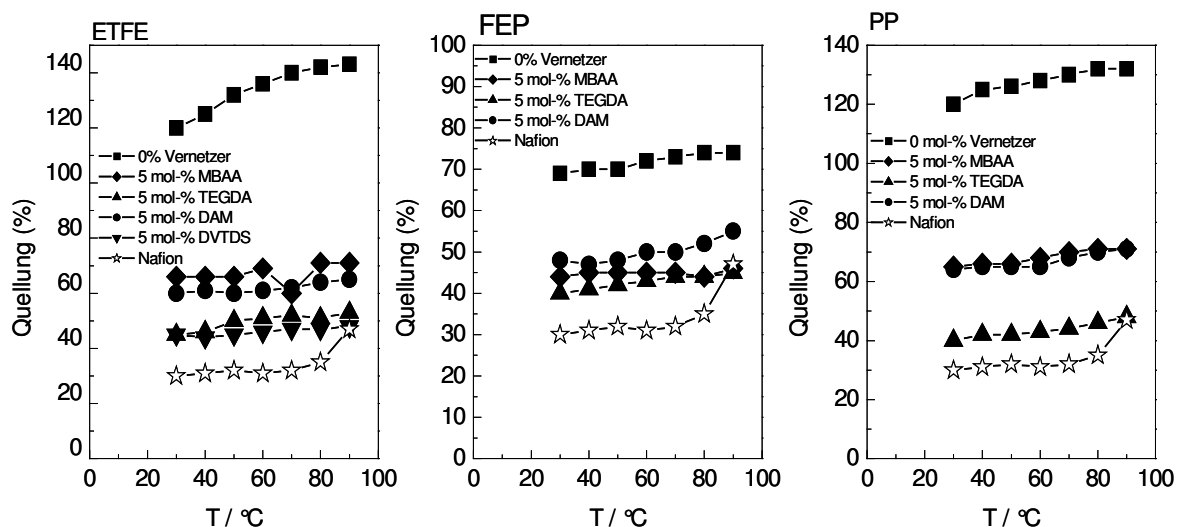


Abb. 4-39: Einfluss von 5 mol-% Vernetzer auf der Quellung in 3M wässriger Methanollösung; Temperaturbereich 30 – 90 °C

Analog den Beobachtungen zu Quelleigenschaften in Wasser sinkt auch bei der Verwendung von Vernetzern die Quellung der Membranen in 3 M wässriger

Methanollösung (siehe Abbildung 4-39). Jedoch lagen die Lösungsmittelaufnahmen bei allen untersuchten Membranen über denen von Nafion®.

Quellungsseigenschaften phosphorylierter Membranen

Wie in Abbildung 4-40 dargestellt, wird bei den phosphorylierten Membranen ein den sulfonierten Membranen analoges Quellverhalten beobachtet. Allerdings ließ sich hier durch den Einsatz von Vernetzern mehr Einfluss auf die Quellung nehmen, ohne die weiteren Eigenschaften, wie z.B. die Ionenaustauschkapazität, negativ zu beeinflussen. Für die phosphorylierten Systeme erweisen sich die Vernetzer TEGDA und MBAA in Einsatzkonzentrationen von 5 mol-% als sehr geeignet, um die Quellung um $\lambda = 10$ zu reduzieren. Bei vielen der hier untersuchten Membranen gelang eine Verminderung der Quellung bis zu Werten, die im Bereich von Nafion® liegen.

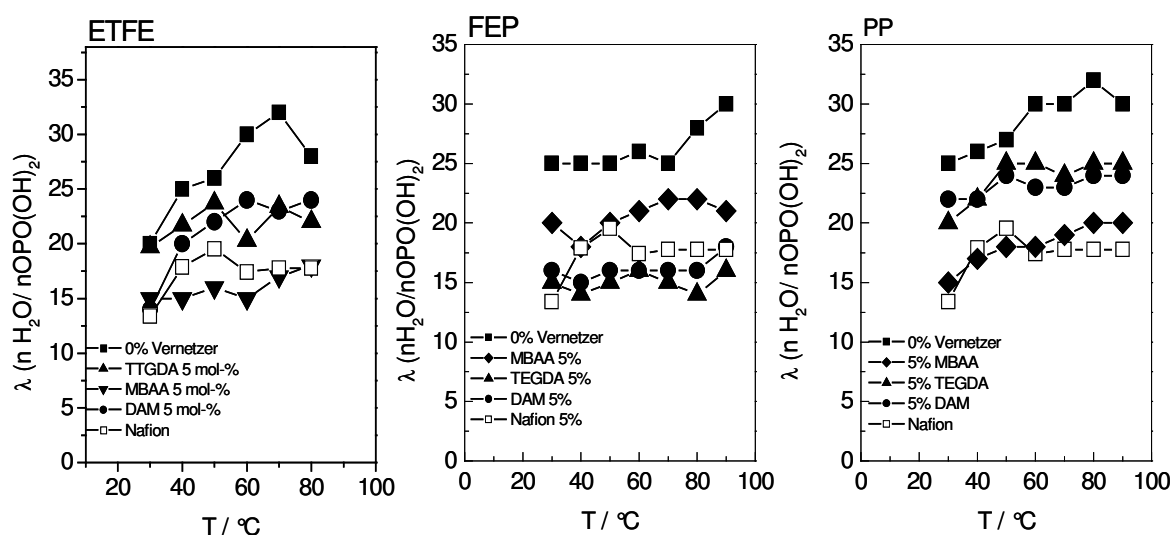


Abb. 4-40: Einfluss von 5 mol-% Vernetzer auf die Quellung von phosphorylierten Membranen in Wasser; Temperaturbereich 30 – 90 °C

Quellungsseigenschaften phosphonierter Membranen

Nach den Ergebnissen aus Abbildung 4-41 wurde für Membranen auf Basis von phosphonierten Ionenaustauschergruppen im Vergleich zu allen im Rahmen der Arbeit untersuchten Membranen die niedrigste Quellneigung, die auch deutlich unter der von Nafion® liegt, gefunden. Für ETFE-g-VBPO(OH)₂ betrug der Quellwert in der protonierten Form $\lambda = 3$. Möglicherweise ist der Grund in einer internen Vernetzung, wie in Schema 4-13 dargestellt, zu sehen. Diese Vernetzung ist für Eigenschaften, wie die thermische und die chemische Stabilität von großer Bedeutung, wirkt sich aber negativ auf die Protonleitung aus. Aus diesem Grund wurde AN copolymerisiert, um

einen „Spacer“ zwischen die Phosphonsäuregruppen zu bringen und damit die Vernetzung zwischen benachbarten Phosphonsäuregruppen zu behindern. Durch die Einführung von AN konnte für ETFE-g-(VBPO(OH)₂-co-AN) tatsächlich eine höhere Wasseraufnahme beobachtet werden. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, ob tatsächlich die Vernetzung vermindert wurde oder die Quellung auf eine erhöhte Wasseraufnahme bedingt durch die AN - Moleküle zurückzuführen ist.

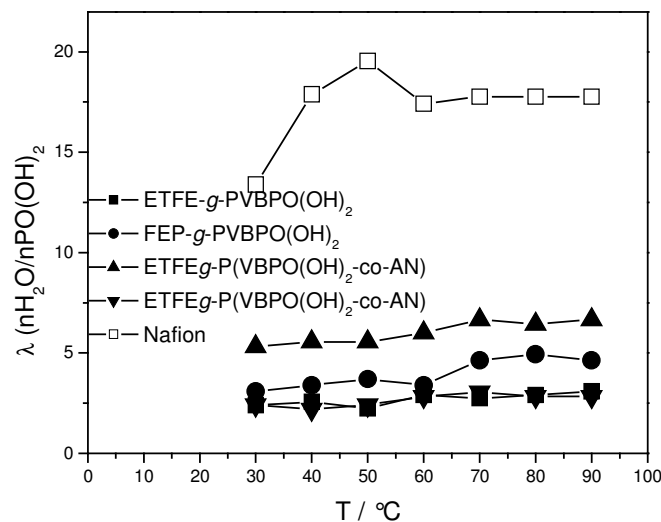


Abb. 4-41: Quellungseigenschaften von phosphonierten Membranen in Wasser; Temperaturbereich 30 – 90 °C

Fazit:

Für sulfonierte und phosphorylierte Membranen wurden Quellwerte in der selben Größenordnung ($\lambda > 30$) gefunden. Diese konnten durch die Verwendung von Vernetzern teilweise deutlich reduziert werden. In einigen Fällen gelang es, Membranen mit einer geringeren Quellneigung als Nafion® zu synthetisieren. Im Vergleich dazu quellen phosphonierte Membranen möglicherweise aufgrund eines internen Netzwerkes [169] nur sehr gering. Eine ausreichende Wasseraufnahme konnte hier durch den Einsatz eines Comonomers während der Pfropfpolymerisation erreicht werden.

4.7.2 Oxidationsstabilität

Die Lebensdauer einer Membran ist unter anderem abhängig von der chemischen Stabilität gegenüber Oxidationsmitteln [117, 118], welche in Brennstoffzellen zu finden sind.

Es wird diskutiert, dass der Hauptabbau der Membranen durch einen Angriff von Peroxid - Radikalen oder Sauerstoff auf das Polymergrundgerüst oder die gepfropften Seitenketten erfolgt. Das Wasserstoffperoxid entsteht auf der Anodenseite durch die Reaktion von molekularem Sauerstoff, welcher von der Kathodenseite durch die Membran gelangt, mit dem dort befindlichen Wasserstoff. Das Wasserstoffperoxid zersetzt sich im folgenden unter der Bildung von $\cdot\text{OH}$ - und OOH - Radikalen [117, 118].

Um einen Überblick über die Stabilität von Membranen in oxidativer Umgebung zu erhalten, wurde ein einfacher Test wie von Becker [120] beschrieben, genutzt. Hierbei wird der Massen- sowie der IEC- Verlust nach einer Elektrolyse von Schwefelsäure bestimmt. Als Referenz diente die Stabilität von Nafion[®] und von PSS (Polystyrolsulfonsäure) unter identischen Versuchsbedingungen. Zunächst wurden Membranen, welche auf sulfonierten Methacrylaten bzw. Ionomeren mit verschiedenen Protonenaustauschergruppen basieren, untersucht. In Abbildung 4-42 sind die Oxidationsstabilitäten der Membranen als prozentuelle verbleibende Ionenaustauschkapazität dargestellt.

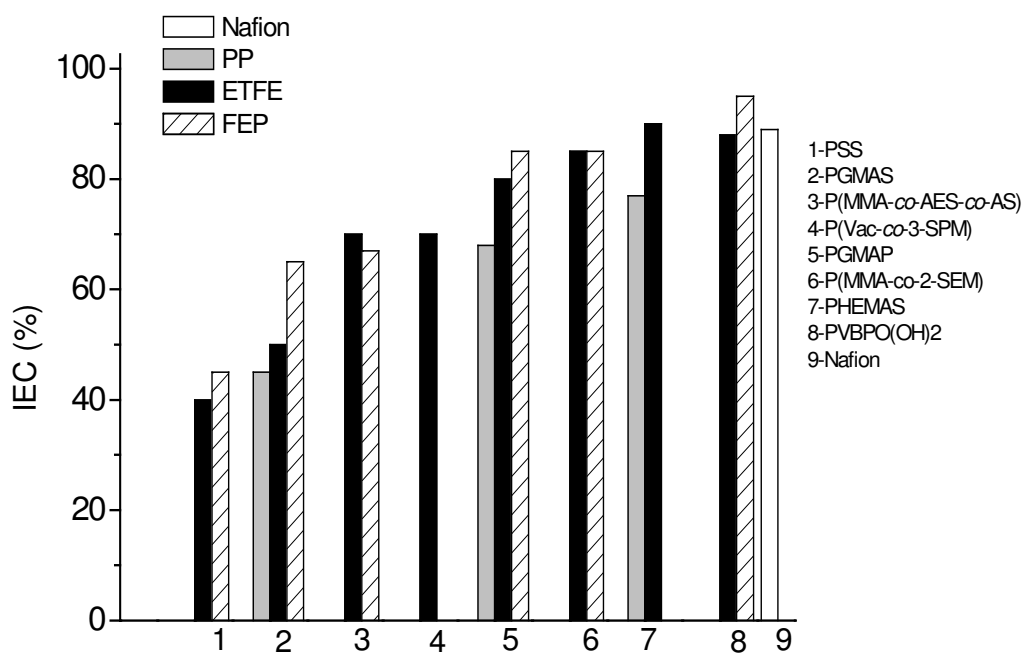
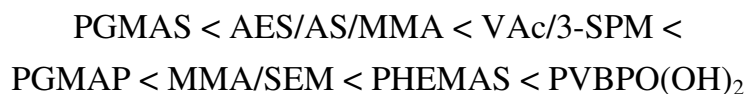


Abb. 4-42: verbleibende IEC von Membranen basierend auf verschiedenen Pfropfpolymeren in oxidativer Umgebung bei 20 °C nach 100 h Elektrolyse, der Sauerstoff wurde an Platinelektroden generiert

Nach Abbildung 4-42 steigt die Stabilität der Membranen in Abhängigkeit vom Pfropfpolymer in folgender Reihenfolge:



Von allen der hier betrachteten Membranen erwiesen sich ETFE-g-PGMAS, FEP-g-PGMAS und PP-g-PGMAS am instabilsten. Jedoch besitzen diese eine etwas höhere Stabilität als Membranen auf Basis von PSSS (Polystyrolsulfonsäure), da Methacrylatstrukturen eine geringere Tendenz zur Oxidation im Vergleich zu Strukturen mit einem labilen α -H-Atom zeigen. Für Membranen, die aus sulfoniertem GMA aufgebaut sind, konnte nach der Elektrolyse eine verbleibende IEC von 50 % für ETFE-g-PGMAS, 65 % für FEP-g-PGMAS und 45 % für PP-g-PGMAS beobachtet werden. Da bei allen drei Membranen auch ein hoher Masseverlust auftrat, ist zu untersuchen, welche die instabile Stelle im Pfropfpolymer ist. Hierzu wurden FTIR - Spektren vor und nach der Elektrolyse aufgenommen. Dabei ist zu beachten, dass der Zustand der Probe einen großen Einfluss auf die Qualität des Spektrums ausübt. Im Vergleich ergaben unbehandelte Proben saubere Spektren als die stark belasteten Muster nach der Elektrolyse. Trotz der teilweise schlechten Qualität der FTIR - Spektren von behandelte Membranen konnte die Carbonyl - Valenzschwingung bei 1732 cm^{-1} nach der Elektrolyse in der selben Intensität wiedergefunden werden (siehe Anhang 7.1.6). Das deutet darauf hin, dass die Spaltung vermutlich an der Ester-Bindung stattfindet, wie auch von Shkolnik et al. [106] diskutiert wurde. Zur detaillierten Untersuchung wurden sulfonierte und nicht sulfonierte Membranen auf Basis von PGMA 5 Tage in 1 N H_2SO_4 gelagert und die Veränderungen gravimetrisch und FTIR - spektroskopisch verfolgt. Für ETFE-g-PGMA ließ sich das Öffnen der Epoxidringe ohne großen Massenverlust nachweisen. Im Gegensatz dazu trat bei ETFE-g-PGMAS ein Massenverlust von 20 Gew.-% auf. Es lässt sich schließen, dass die geringere Stabilität des sulfonierten Pfropfpolymer auf die höhere Beanspruchung der Esterbindung zurückzuführen ist.

Auch für weitere untersuchte Systeme (Abb. 4-42) wurde gefunden, dass mit zunehmender Masse der Estergruppe die prozentuelle verbleibende Ionenaustauschkapazität abnimmt.

Membranen auf Basis von PHEMAS sind sehr oxidationsstabil. Der Grund dafür, ist in der Bildung eines Netzwerkes basierend auf Wasserstoffbrückenbindungen zu

sehen. Die Entstehung von vernetzten Strukturen bei der Synthese von mit PP-g-PHEMA Membranen wurde von Cohn et al. [99] untersucht.

Zur Bewertung der IEC's vor und nach der Hydrolyse von phosphorylierten Membranen wurde die Protonenaustauschkapazität in einer NaCl – Lösung bestimmt. Dadurch werden die Säuregruppen der Methacrylsäure, welche während des Oxidationsstabilitätstests durch die saure Spaltung der Esterbindung in den gepfropften Methacrylateinheiten entstehen und zu einer Verfälschung der Werte führen, nicht mit erfasst.

Wie in Abbildung 4-43 gezeigt, konnten für phosphorylierte Membranen trotz der diskutierten Instabilität von C-O-P - Bindungen [27] im Vergleich zu sulfonierten Membranen höhere Stabilitäten gefunden werden. Inwieweit die Phosphatgruppe die Membranstabilität beeinflusst ist noch nicht vollständig geklärt. Möglich ist hier eine Vernetzung durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Für die Stabilität der Membranen spielt das Grundgerüst eine wichtige Rolle. Trotz der Schwierigkeiten, aus den Ergebnissen der hier verwendeten Tests Aussagen zum Einfluss des Grundgerüsts zu treffen, ist in Abbildung. 4-42 eine Tendenz zu erkennen. Je höher der Fluorierungsgrad der Folie ist, desto chemisch stabiler werden die daraus aufgebauten Membranen.

Auch der Einsatz von Vernetzern soll die Stabilität erhöhen, weil das sich bildende Netzwerk die Diffusion der Oxidations- und Reduktionsmittel vermindert [117]. In Abbildung 4-43 ist die Abhängigkeit der Stabilität von sulfonierten und phosphorylierten Membranen von der Art des Vernetzers bzw. weiterer Comonomere dargestellt.

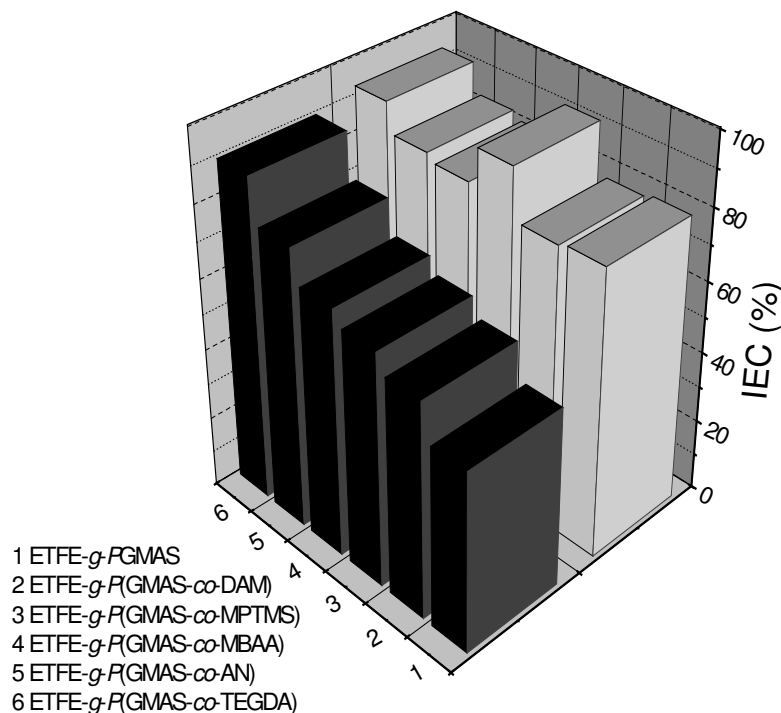


Abb. 4-43: Abhängigkeit der Stabilität von sulfonierten und phosphorylierten Membranen in oxidativer Umgebung bei einer Temperatur von 20 °C nach 100 h Reaktionszeit vom eingesetzten Comonomeren.

Die Nutzung von Vernetzern wirkte sich positiv auf die Stabilität der mit PGMA gepfropften Membranen aus. Die Verbesserung der Oxidationsstabilität ist abhängig von der Struktur des eingesetzten Vernetzers. Für ETFE-g-P(GMA-co-MBAA) wurde nach der Hydrolyse eine verbleibende IEC von 70 % ermittelt. Trotz der hohen Pfropfgrade bei ETFE-g-P(GMA-co-TEGDA) sind die durch den Einsatz von TEGDA erreichbaren Stabilitäten mit der von Nafion[®] vergleichbar. Die verbleibende IEC betrug hier 90 %.

Phosphorylierte Membranen sind im allgemeinen stabiler. Aber auch hier führt der Einsatz von Vernetzern zu einer erhöhten Membranstabilität, die sogar über der von Nafion[®] liegt.

Durch die Verwendung von nichtvernetzenden Comonomeren konnte die Oxidationsstabilität ebenfalls verbessert werden. Von Becker [120] wurde durch die Verwendung von AN als Comonomer ein positiver Effekt für ETFE-g-PSSS beobachtet, der wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass die AN - Moleküle zu

Beginn der Pfropfreaktion zunächst auf der Membranoberfläche gepfropft werden und eine AN - Barriere ausbilden, die den Innenbereich vor Oxidationsmitteln schützt.

Auch aus der Nutzung von MPTMS und der damit vermutlich verbundenen Bildung eines anorganischen Netzwerkes resultiert eine verbesserte Membranstabilität. Allerdings konnte dieses Netzwerk nicht analytisch nachgewiesen werden. Jedoch verändern sich die Eigenschaften, insbesondere der phosphorylierten Membranen, gegenüber ETFE-g-PGMAS deutlich.

Stabilität der Membranen in basischer Umgebung

Ein möglicher Nachteil der phosphorylierten Membranen stellt die C-O-P – Bindung dar. Zur Charakterisierung der Stabilität wurden die Membranen in 1N NaOH eine Woche gelagert und der Massenverlust bestimmt.

Es zeigt sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Khalil [156], dass der Massenverlust mit Werten von weniger 5 Gew.-% sehr gering ausfällt. Für ETFE-g-P(GMAP-co-TEGDA) wurde unter identischen Bedingungen kein Massenverlust beobachtet.

Stabilität phosphonierter Membranen in oxidativer Umgebung

In Abbildung 4-44 sind die verbleibenden IEC's von phosphonierten Membranen im Vergleich zu Nafion® dargestellt. Die hier beobachtete erhebliche Stabilität von ETFE-g-PVBPO(OH)₂ und FEP-g-PVBPO(OH)₂ steht im Gegensatz zur generell hohen Oxidationstendenz von benzylicischen CH – Bindungen, die in Form von Vinylbenzylphosphonsäure – Einheiten auf den Folien zu finden sind.

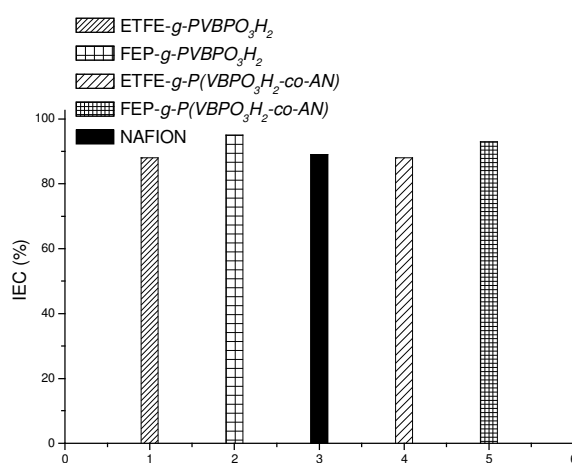


Abb. 4-44: Stabilität von phosphonierten Membranen im Vergleich zu Nafion® in oxidativer Umgebung bei einer Temperatur von 20 °C nach 100 h Reaktionszeit

Die guten Stabilitäten können ihre Ursache in der chemischen und thermischen Beständigkeit der C-P - Bindungen [37-38] sowie in der Möglichkeit der Netzbildung zwischen Phosphonsäuregruppen nach Schema 4-13 haben.

Fazit:

Membranen auf Basis von gepfropften Methacrylaten sind oxidationsstabiler als Membranen auf Basis von gepfropftem PSSS.

Es wurde gefunden, dass die Stabilität bei der Verwendung von Methacrylaten von der Größe der Estergruppe sowie von Art der funktionelle Gruppe abhängig ist. Für Membranen auf Basis von PGMA erwiesen sich die phosphorylierten stabiler als die sulfonierten Membranen.

Durch den Einsatz von Vernetzern oder Comonomeren ist es möglich, die Stabilität in oxidativer Umgebung deutlich zu erhöhen und teilweise bessere Werte als für Nafion® zu erhalten.

Die hergestellten phosphonierten Membranen sind generell sehr stabil.

4.7.3 Leitfähigkeiten

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Membranen, die in Brennstoffzellen zur Anwendung kommen sollen, stellt die Leitfähigkeit dar. Diese wurde für die im Rahmen der Arbeit hergestellten Membranen mit Hilfe von Impedanzspektroskopie bestimmt.

Die Leitfähigkeit einer Membran ist abhängig vom Wassergehalt und der Art der protonenleitfähigen Gruppe. Die literaturbekannten Leitfähigkeiten unterschiedlicher Membranen streuen sehr stark und sind abhängig von den ausgewählten Versuchsbedingungen. Aus diesem Grund können nur Leitfähigkeiten untereinander diskutiert und nicht direkt mit publizierten Werten verglichen werden.

Die Protonenleitfähigkeit der hier hergestellten Membranen basiert entweder auf starken Sulfonsäuren ($pK_1 = 1$) oder auf schwächeren Säuren, wie Phosphaten ($pK_1 = 2,4$ und $pK_2 = 6,6$) [156] oder Phosphonsäuren ($pK_1 = 2,2$ und $pK_2 = 7,2$) [182].

Wie erwartet, sind die Leitfähigkeiten der sulfonierten Membranen sehr hoch und steigen mit der Temperatur. Auch eine Abhängigkeit von der Ionenaustauschkapazität, ist zu beobachten. Sulfonierte Membranen lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe besitzt IEC's unter 1,0 meq/g. In diese Gruppe können ETFE-g-P(GMAS-co-DAM), ETFE-g-P(MMA-co-AES-co-AS), ETFE-g-P(2-SEM-co-MMA) und Nafion® eingeordnet werden. Die Leitfähigkeiten dieser Membranen sind

vergleichbar und liegen bei einer Temperatur von 60 °C, um die $\sigma = 0,05$ S/cm. Mit steigender IEC nimmt auch die gemessene Leitfähigkeit bis zu dem erwünschten Werten um 0,1 S/cm zu. Zu dieser Gruppe, in welcher der Zielwert von 0,1 S/cm teilweise sogar deutlich überschritten wird, zählen ETFE-g-PGMAS, ETFE-g-PHEMAS und ETFE-g-(VAc-co-3-SPM), mit IEC's von über 1,8 meq/g.

Als sehr interessant werden die Membranen aus ETFE-g-PHEMAS mit einem $\lambda = 14$ und einer Leitfähigkeit von $\sigma = 0,12$ S/cm bei einer Temperatur von 60 °C eingestuft. Der Einsatz von Vernetzern hat einen geringen Rückgang der Leitfähigkeit, möglicherweise in abhängig von einer verminderten IEC, zur Folge.

Die Leitfähigkeiten für phosphorylierte Membranen sind wie erwartet aufgrund der erhöhten Dissoziationskonstante im Vergleich zu sulfonierten Membranen geringer und liegen bei Werten von $\sigma = 0,02$ S/cm. Einen Überblick über die bestimmten Leitfähigkeiten ausgewählter Membranen gibt Tabelle 4-12.

Tab. 4-12: Leitfähigkeiten ausgewählter Membranen in Wasser bei Temperaturen von 60 °C und 25 °C

MP	Membran	λ_{30}	$\sigma_{25^\circ\text{C}}$ [S/cm]	λ_{60}	$\sigma_{60^\circ\text{C}}$ [S/cm]	IEC [meq/g]	PG: [%]
195b	ETFE-g-P(GMAS-co-TEGDA)	19	0,052	23	0,095	1,8	180
202 P1 ₃	ETFE-g-P(GMAS-co-MBAA)	17	0,079	18	0,088	1,5	274
159	ETFE-g-P(GMAS-co-DAM)	38	-	42	0,049	0,8	110
144	ETFE-g-PGMAS	37	0,078	41	0,105	2,1	121
223	ETFE-g-PHEMAS	13	0,04	14	0,12	1,6	84
232	PP-g-PHEMAS	14	0,02	17	0,09	1,5	85
280	ETFE-g-P(2-SEM-co-MMA)	17	0,045	18	0,067	0,9	144
175	ETFE-g-P(MMA-co-AES-co-AS)	50	0,026	56	0,039	0,8	137
217	ETFE-g-PGMAP	20	0,015	30	0,02	1,5	100
229b	PP-g-PGMAP	25	0,013		0,022	30	150
330	ETFE-g-(VAc-co-3-SPM)(7mol-%)	42	0,153	42	0,2	1,9	210
310	ETFE-g-(VAc-co-3-SPM)(10mol-%)	27	0,056	27	0,07	1,2	63
	Nafion®	13	0,04	17	0,045	0,9	-

4.7.4 Vergleich der hergestellten Membranen mit Nafion® und Beurteilung ihrer Anwendbarkeit in Brennstoffzellen

Ziel der Arbeit war die Synthese von Polyelektrolytmembranen für den Einsatz in Brennstoffzellen. Technisch hat sich hier der Einsatz von Nafion® bewährt. Als Nachteil ist der sehr hohe Preis, die hohe Methanolpermeation sowie das fluoriierte Grundgerüst zu sehen.

Eine Vielzahl von Arbeiten zur Schaffung von Alternativen beschäftigen sich mit der Pfropfpolymerisation von Styrol ebenfalls auf fluoriierte Grundgerüste, gefolgt von einer nachträglichen Sulfonierungsreaktion. Diese Produkte (FEP-*g*-PSSS, ETFE-*g*-PSSS) sind bedingt durch die hohe Sulfonsäuredichte sehr leitfähig aber aufgrund des labilen α -Wasserstoffatoms nur gering oxidationsstabil und zeigen eine sehr hohe Wasseraufnahme.

Somit wurde als Primärziel für neuartige PEM, die im Rahmen der Arbeit synthetisiert werden sollten, die Verbesserung der Oxidationsstabilität gegenüber Membranen auf Basis von PSSS unter Beibehaltung der mechanischen und elektrochemischen Eigenschaften definiert. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden PEM mit unterschiedlichen Ionenaustauschgruppen auf neuen Synthesewegen hergestellt und charakterisiert.

Als potentielle Kandidaten für einen späteren Einsatz wurden für die Übersicht in Tabelle 4-13 nicht die Membranen ausgewählt, die herausragende Einzeleigenschaften aufwiesen, sondern diese, die in der Summe aus allen für den Einsatz in Brennstoffzellen relevanten Eigenschaften den besten Kompromiss darstellen. Als Referenz dienen Nafion® und ETFE-*g*-PSSS.

Durch die Nutzung von Methacrylatstrukturen im Pfropfpolymer war es möglich, die Stabilität der resultierenden Membranen zu erhöhen. Zudem wurde gefunden, dass fast alle synthetisierten Membranen stabiler als ETFE-*g*-PSSS sind.

Das Quellvermögen ist in fast allen Systemen ausgeprägter als bei Nafion®. Die Quellung liegt jedoch in der Größenordnung, in welcher die Membranen noch keine signifikanten Volumenänderungen aufweisen und somit für eine Verwendung in MEAS in Frage kommen. Die etwas höhere Wasseraufnahme könnte sich vorteilhaft für Anwendungen im Temperaturbereich $> 100\text{ °C}$ erweisen.

Phosphate als protonleitfähige Gruppen stellen eine gute Alternative für Membranen, die in Brennstoffzellen eingesetzt werden sollen, dar. Besonders interessant ist hier die hohe Stabilität gegen Oxidationsmittel. Die Leitfähigkeit der Membranen ist jedoch im

Vergleich etwas geringer, was in der weiteren Entwicklung durch eine größere Anzahl von Phosphatruppen kompensiert werden könnte.

Membranen auf Basis von Phosphonsäuregruppen sind aufgrund der hohen Temperatur- und Oxidationsstabilität als sehr geeignet für den Einsatz in Brennstoffzellen bei Betriebstemperaturen über 100 °C anzusehen.

Mit PHEMAS gepfropfte Membranen erreichen in allen der hier untersuchten Eigenschaften die besten Ergebnisse. Besonders PP-g-PHEMAS ist aus ökologischer Sicht sehr interessant, da diese Membran auf einem nicht fluorhaltigen Grundgerüst basiert.

Tab. 4-13: Auswahl der hergestellten Membranen mit den besten Eigenschaften

Nr MP	Pfropfpolymer	Pfropfgrad (Gew.-%)	IEC (meq/g)	λ 30°C	λ 90°C	Oxidationsstabilität
310	ETFE-g-P(3-SPM-co-VAc) 3-SPM (10%)	63	1,2	27	27	70
223	ETFE-g-PHEMAS	84	1,58	13	13	90
232	PP-g-PHEMAS	85	1,48	14	20	77
285	ETFE-g-PHEAS	96	2,2	15	18	79
202/ P1 ₃	ETFE-g-P(GMAS-co-MBAA) (5mol-%)	274	1,53	17	24	70
195b	ETFE-g-P(GMAS-co-TEGDA) (5 mol-%)	180	1,77	19	28	89,5
220	ETFE-g-P(GMAS-co-DVTDS)(5 mol-%)	103	1,05	20	18	77
193	ETFE-g-P(GMAS-co-AN) (50:50 mol-%)	80	1,4	22	22	80
V1 ₉	PP-g-P(GMAS-co-AN) (50:50mol-%)	78	1,2	24	28	76
217	ETFE-g-PGMAP	100	1,5	20	30	80
231	ETFE-g-P(GMAP-co-TEGDA) (5 mol-%)	98	1,7	20	23	93
206	ETFE-g-P(GMAP-co-MPTMS) (5 mol-%)	157	1,4	21	27	95
363	ETFE-g-P(VBPO ₃ H ₂ -co-AN)	187	2,5	6	7	88
363	ETFE-g-P(VBPO ₃ H ₂ -co-AN)	76	1,38	2	3	93
	ETFE-g-PSSS	125	3,1	23,8	31,5	50,5
	Nafion [®]	-	0,9	13	17	90

Die Herstellungskosten der im Rahmen der Arbeit synthetisierten Membranen sollten durch die Verwendung von preiswerten Grundgerüsten und von Basischemikalien niedriger liegen als für Nafion[®].

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Synthesewege zur Herstellung von stabilen Ionenaustauschermembranen, die in Brennstoffzellen zur Anwendung kommen sollen, entwickelt und optimiert. Mit Hilfe von strahlungsinduzierten Pfpolymerisationen ließen sich ausgewählte Monomere auf kommerziell erhältliche Folien, wie ETFE, FEP, PP, aufbringen und durch nachträgliche polymeranaloge Umsetzung funktionalisieren. Die Charakterisierung der Membranen erfolgte durch FTIR – Spektroskopie, durch Messungen der Ionenaustauschkapazität, über das Quellvermögen in Wasser und in 3 M wässriger Methanollösung sowie über die Oxidationsstabilität. Für die Membranen mit den besten Eigenschaften wurde zusätzlich die Leitfähigkeit bestimmt.

Durch die Nutzung von 2-Sulfoethylmethacrylat (2-SEM) konnten in Copolymerisationen mit Methylmethacrylat direkt Sulfonsäuregruppen auf ETFE –und FEP - Folien gepfropft werden.

Auch 3-Sulfopropylmethacrylat (3-SPM) ließ sich mit Vinylacetat und N-Vinylformamid auf ETFE copolymerisieren. Insbesondere das System 3-SPM / Vinylacetat eignet sich durch die Tendenz zur Homopolymerisation von 3-SPM besonders gut, um Membranen mit einem hohen Anteil an Sulfonsäuregruppen zu erhalten. Diese Membranen wiesen deutlich höhere Ionenaustauschkapazitäten, mit Werten von maximal 1,9 meq/g auf, als Nafion[®] (0,9 meq/g).

Weiterhin wurden Ionenaustauschermembranen durch strahlungsinduzierte Copolymerisationen von Acrylsäurechlorid (ASCl) bzw. Maleinsäureanhydrid (MSA) mit geeigneten Comonomeren, gefolgt von einem nachträglichen Sulfonierungsschritt, hergestellt.

In der Copolymerisation von ASCl mit MMA ist bei niedrigen Pfpfgraden von 36 Gew.-% ein Anteil von 60 mol-% ASCl im Copolymer erreichbar. Für das System ETFE-g-P(MSA-co-S) ist es möglich, bis zu 42 mol-% MSA im Copolymer einzubauen.

Beide gepfropften Reaktivmonomere konnten in polymeranalogen Umsetzungen erfolgreich mit Taurin (2-Sulfoethylamin) oder mit 3-Sulfopropylalkohol zur Reaktion gebracht werden. Abhängig vom eingesetzten Sulfonierungsmittel entstanden Amid-,

Imid- oder Acrylatstrukturen. Die Sulfonierung mit 3-Sulfopropylalkohol ergab mit 85 mol-% einen höheren Umsetzungsgrad als die Reaktion mit Taurin (61 mol-%).

Die Reaktion von gepfropften Hydroxy- bzw. Aminogruppen mit Sulfobenzoessäureanhydrid eröffnet einen neuen Weg, Polymerelektrolytmembranen herzustellen. Hierzu wurden Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxyethylacrylat auf ETFE - und PP - Folien aufgebracht und der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf den Pfropfgrad untersucht. Beide Pfropfpolymere ließen sich mit guten Umsetzungsgraden von ca. 70 mol-% sulfonieren. Aufgrund einer internen Vernetzung durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen besitzen die mit HEMA gepfropften Membranen, bei deutlich höheren Ionenaustauschkapazitäten von 1,58 meq/g, vergleichbare Oxidationsstabilitäten und Quellgrade wie Nafion®.

Durch die Umsetzung von reaktiven Epoxidringen mit Natriumhydrogensulfit oder Phosphorsäure lassen sich entweder Sulfonsäuregruppen oder Phosphatgruppen kovalent an das Pfropfpolymer binden.

Zunächst wurde Glycidylmethacrylat auf ETFE-, FEP- und PP-Folien gepfropft. Der Pfropfgrad konnte durch die Nutzung von geeigneten Lösungsmitteln, wie Methanol, erhöht werden. Durch den Einsatz von Vernetzern und Comonomeren gelang es, die Quellung der Membranen in Umgebungsmedien um bis zu $\lambda = 20$ zu reduzieren.

Ab Pfropfgraden von über 150 Gew.-% werden nach der Reaktion mit Natriumhydrogensulfit höhere Ionenaustauschkapazitäten als für Nafion® erreicht. Die besten Oxidationsstabilitäten wurden für ETFE-g-P(GMAS-co-AN) und ETFE-g-P(GMAS-co-TEGDA) gefunden, die etwa im Bereich von Nafion® liegen.

Allgemein sind phosphorylierte Membranen im Vergleich zu sulfonierten Membranen chemisch stabiler und besitzen ähnliche Quelleigenschaften. Jedoch ist die Leitfähigkeit etwas geringer.

Die Synthese von Membranen mit Phosphonsäuregruppen konnte durch strahlungsinduzierte Pfropfpolymerisation von Vinylbenzylchlorid (VBC) bzw. Copolymerisation mit Acrylnitril auf ETFE und FEP und einer nachträglichen Phosphonierung via Arbuzov realisiert werden. Durch Optimierung der Arbuzov - Reaktion hinsichtlich Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur sind Umsetzungsgrade von bis zu 81 mol-% möglich.

Phosphonierte Membranen besitzen bei hohen Ionenaustauschkapazitäten ($> 2 \text{ meq/g}$) sehr gute thermische ($> 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$) und chemische Stabilitäten sowie ein geringes Quellvermögen.

Die Leitfähigkeit der sulfonierten Membranen kann in Abhängigkeit von der Höhe der Ionenaustauschkapazität in zwei Gruppen unterteilt werden. Für Membranen mit Ionenaustauschkapazitäten von unter 1 meq/g befinden sich die Leitfähigkeiten im Bereich von Nafion[®] ($\sigma = 0,05 \text{ S/cm}$). Ab höheren Ionenaustauschkapazitäten, wie sie für ETFE-g-PHEMAS oder ETFE-g-P(VAc-co-3-SPM) ermittelt wurden, werden Leitfähigkeiten im Bereich von $\sigma = 0,1 \text{ S/cm}$ erreicht.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es durch strahlungsinduziertes Pfropfen möglich ist stabile Ionenaustauschermembranen herzustellen, die im Vergleich zu sulfoniertem Polystyrol auf veränderten chemischen Strukturen basieren und bezüglich ihrer Eigenschaften in Brennstoffzellen zur Anwendung kommen können.

6. Literaturverzeichnis

- [1] W. Gajewski, *Spektrum der Wissenschaft*, 88-92, (1995)
- [2] K. A. Friedrich, *Nachrichten aus der Chemie*, **48**, 1210-1217, (2000)
- [3] K. Mauritz, R. Moore, *Chem. Rev.*, **104**, 4535-4585, (2004)
- [4] N. Walsby, F. Sundholm, *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem*, **38**, 1512-1519, (2000)
- [5] N. Walsby, F. Sundholm, *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem.*, **39**, 3008-3017, (2001)
- [6] T. Lehtinen, G. Sundholm, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 677-683, (1999)
- [7] B. Gupta, G. Scherer, *Chimia*, **48**, 127-137, (1994)
- [8] M. Winter, R. Brodd, *Chem. Rev.*, **104**, 4245-469, (2004)
- [9] U. Benz, W. Tillmetz, *Spektrum der Wissenschaft*, 97-104, (1995)
- [10] L. Carrete. K. A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells*, **1**, 5-39, (2001)
- [11] M. Schuster, *Promotionsarbeit*, Uni Mainz, (2002)
- [12] M. Hickner, H. Ghassemi, *Chem. Rev.*, **104**, 4587-4612, (2004)
- [13] M. Cappadonia, J. Wilhelm, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.*, **376**, 189-193 (1994)
- [14] J.J. Summer, S.E. Creager, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, (107-110)
- [15] G. Xie, Tatsuhiro Okada, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3057-3062, (1994)
- [16] S.R. Samms, S. Wasmus, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1498-1504, (1996)
- [17] S.H. Almeida, Y. Kawano, *J. Thermal. Analysis. Cal.*, **58**, 569-577, (1999)
- [18] M. Müller, *Promotionsarbeit*, Uni Freiburg, (2002)
- [19] K. Mauritz, *Mat. Sci. Eng.*, **6**, 121-133, (1998)
- [20] R. Nolte, R. Mülhaupt, *J. Membran. Sci.*, **83**, 211-220, (1993)
- [21] R. Kopitzke, C. Linkous, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1677-1681, (2000)
- [22] Y. Yin, O. Yamada, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **43**, 1545-1553, (2005)
- [23] E. Roduner, J. Kerres, *Wechselwirkungen*, Jahrbuch 2001
- [24] J. Kerres, W. Cui, *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem*, **34**, 2421-2438, (1996)
- [25] B. Lafitte, P. Jannasch, *Macromol. Rapid. Commun.*, **23**, 896-900, (2002)
- [26] A. Glösen, D. Stolten, *Chem. Ing. Tech.*, **11**, 1591-1597, (2003)
- [27] H. R. Allcock, M. Hofmann, *Macromolecules*, **34**, 6915-6921, (2001)
- [28] S. G. Joshi, N. D. Ghatge, *J. Polym. Sci: Polym. Phys Ed*, **21**, 685-697, (1983)
- [29] B. D. Gupta, A. Chapiro, *Eur. Polym. J.*, **25**, 1145-1148, (1989)
- [30] A. Bozzi, A. Chapiro, *Radiat. Phys. Chem.*, **32**, 193-196, (1988)
- [31] E.-S. A. Hegazy, *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed*, **22**, 493-502, (1984)
- [32] T. Momose, H. Yoshioka, I. Ishigaki, J. Okamoto, *J. appl. Polym. Sci.* **37** (1989) 2817-2826
- [33] T. Kallio, F. Sundholm, N. Walsby, *J. Appl. electrochem*, **32**, 11-18, (2002)
- [34] J. Horsfall, K. Lovell, *Polym. Adv. Technol*, **13**, 381-390, (2002)
- [35] S. Choi, Y. Nho, *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 725-730, (1999)
- [36] M. Yamabe, K. Akiyama, *European Polymer Journal*, **36**, 1035-1041, (2000)
- [37] D. Kotov, S. Pedersen, *J. Fluorine Chemistry*, **82**, 13-19, (1997)
- [38] K. Jakoby, S. Nunes, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 61-67, (2003)
- [39] H. Allcock, R. Morford, *Macromolecules*, **35**, 3484-3489, (2002)
- [40] X. Xiao, I. Cabasso, *Polym. Mat. Sci. Eng*, **68**, (120-121), (1993)

- [41] T. Danks, T. Slade, *J. Mater.Chem.*, **12**, 3371-3373, (2002)
- [42] T. Danks, T. Slade, *J. Mater.Chem.*, **13**, 712-721, (2003)
- [43] R. Tanaka, H. Yamamoto, *Electrochimica Acta*, **45**, 1385-1389, (2000)
- [44] M.F. Daniel, J.C.Lassegues, *Solid State Ionics*, **28**, 637-641, (1988)
- [45] J.C.Lassegues, B. Maree, *Solid State Ionics*, **145**, 37-45, (2001)
- [46] K. D. Kreuer, *J. Mem. Sci.*, **185**, 29-39, (2001)
- [47] M.Schuster, W. Meyer, *Annu rev. Mater. Res*, **33**, 233-261, (2003)
- [48] A. Bozkurt, Ö Ekinici, W. Meyer, *J. Appl. Polym. Sci*, **90**, 3347-3353 (2003)
- [49] A. Bozkurt, W. Meyer, J. Gutmann, G. Wegner, *Solid State Ionics*, **164**, 169 – 176, (2003)
- [50] G. Scharfenberger, *Promotionsarbeit*, Uni Mainz, (2003)
- [51] H.G. Elias, „*Makromoleküle*“, Bd. 1, 5. Aufl., 1990
- [52] P. Wittmer, *Vorlesungsscript Copolymerisation*, Ludwigshafen (1990)
- [53] M. Nasef, E. Hegazy, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 499-561, (2004)
- [54] T. Dargaville, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1355-1376, (2003)
- [55] H.P. Brack, F. N. Büchi, *Polym Prepr.*, **ACS 39**, 897-898, (1998)
- [56] A. Bhattacharya., *Prog Polym Sci.*, **25**, 371-401, (2000)
- [57] B. Gupta, *J. Polym. Sci: Part A: Polymer Chemistry*, **32**, 1931-1938 (1994)
- [58] S. Phadis, M. Patri, *J. Appl. Polym. Sci*, **90**, 2572-2577, (2003)
- [59] B. Gupta, F.N. Büchi, *Solid State Ionics*, **61**, 213-218, (1993)
- [60] M. Nasef, *Polym Int*, **50**, 338-345, (2001)
- [61] M. Nasef, *J. Appl. Polym. Sci*, **76**, 220-227, (2000)
- [62] M. Nasef, *Polym Int*, **49**, 399-406, (2000)
- [63] D. J. Angier, *Chemical Reactions of Polymers*, Interscience Publ., New York (1964)
- [64] V. Kabanov, *High Energy Chemistry*, **38**, 57-65, (2004)
- [65] M.Bothe, *Diplomarbeit*, TU-Clausthal, (1999)
- [66] A. Niemöller, G. Ellinghorst, *Angew. Makromol. Chem.*, **148**, 1-18, (1987)
- [67] M. Dole, *Rad Phys. Chem.*, **22**, 11-19, (1983)
- [68] M. Paronen, F. Sundholm, *J. Mater. Chem.*, **7**, 2401-2406,(1997)
- [69] U. Lappan, K. Lunkwitz, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **191**, 209-218, (1995)
- [70] S. Holmberg, F. Sundholm, *Poly. Adv. Technol.*, **9**, 121-127, (1998)
- [71] K. Saito, M. Ito, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1808-1812,(1989)
- [72] A. Chapiro, *Desalination*, **24**, 83-91, (1978)
- [73] G. Canepa, S. Munari, C. Rossi, F. Vigo, *Desalination*, **13**, 159-170, (1973)
- [74] G. Burillo, A. Chapiro, *Eur. Polym. J.*, **22**, (1986), 653-656,
- [75] M. Elbahri, *Diplomarbeit*, TU-Clausthal, 2003
- [76] Y. C. Nho, *Radiat. Phys. Chem.*, **54**, 317-322, (1999)
- [77] W. Bennen, D. J. Wal, *Macromol Symp*, **102**, 255-263, (1996)
- [78] M. Nasef, *J. Appl. Polym. Sci*, **73**, 2095-102, (1999)
- [79] E. A. Hegazy, *J. Appl. Polym. Sci*, **26**, 3117-24, (1981)
- [80] S. Dilli, J. L. Garnett, *J Polym Sci. Polym Lett Ed*, **11**, 711-715, (1973)
- [81] W. J. Chappas, J. Silvermann, *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 847-52, (1979)
- [82] J. Ginsette, J. Garraud, G. Pourcelly, *J. Appl. Polym. Sci*, **48**, 2113, (1989)
- [83] J. Horsfall, K. Lovell, *J. Appl. Polym. Sci*, **87**, 230-43, (2003)
- [84] R.Aliev, P. Garcia, G. Burillo, *Radiat. Phys. Chem*, **58**, 299-304, (2000)

- [85] S. Aouadj, A. Chapiro, *Angew. Makromol. Chem.*, **235**, (1996)
- [86] E.A Hegazy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1229-42, (1989)
- [87] E.A Hegazy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1029-43, (1990)
- [88] H. Omichi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4827-36, (1986)
- [89] M. Rouilly, O. Haas, G. Scherer, A. Chapiro, *J. Membr. Sci.*, **81**, 89-95, (1993)
- [90] B. Gupta, F. Büchi, G. Scherer, *J. Membr. Sci.*, **118**, 231-8, (1996)
- [91] B. Gupta, F. Büchi, G. Scherer, *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.*, **34**, 1873-80, (1996)
- [92] S. Holmberg, J. Nasman, F. Sundhom, *Polym. Adv. Technol*, **9**, 121-127, (1998)
- [93] S. Flint, R. Slade, *Solid State Ionics*, **97**, 299-307, (1997)
- [94] J. Horsfall, K. Lovell, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1671-1682, (2002)
- [95] T. Yamaki, K. Kobayashi, *Radiat. Phys. Chem*, **67**, 403-7, (2003)
- [96] S. Tsuneda, K. Saito, T. Sugo, *Radiat. Phys. Chem*, **46**, 239-45, (1995)
- [97] H. Herman, R. Slade, *J. Membr. Sci.*, **218**, 147-63, (2003)
- [98] A. Niemöller, G. Ellinghorst, *J. Membr. Sci.*, **36**, 385-404, (1998)
- [99] D. Cohn, A. S. Hoffman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2645-2662 (1984)
- [100] D. Cohn, A. S. Hoffman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1-20 (1987)
- [101] F. Yüce, S. Tianyi, *J. Membr. Sci.*, **39**, 1-9, (1988)
- [102] A. Emildaoui, S. Becaldi, *J. Polym. Sci, Part A*, **30**, 1407-1412, (1992)
- [103] V. Kabanov, L. Sirova, *Eur. Polym. J.*, **10**, 1153-8, (1974)
- [104] G. Kostov, S. Turmanova, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1469-75, (1997)
- [105] A. Elmidaoui, C. Gavach, *J. Membr. Sci.*, **67**, 263-271, (1992)
- [106] S. Schkolnik, D. Behar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2189-96, (1982)
- [107] M. Kim, K. Saito, *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 167-72, (2000)
- [108] W. Lee, K. Saito, *J. Membr. Sci.*, **81**, 295-305, (1993)
- [109] B. Gupta, O. Haas, G. Scherer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 855-862, (1995)
- [110] W. Becker, G. Schmidt-Naake, *Chem. Ing. Tech.*, **12**, 1541-1545, (2000)
- [111] B. Gupta, A. Chapiro, *Eur. Polym. J.*, **25**, 1137-43, (1989)
- [112] W. Becker, G. Schmidt-Naake, *Chem. Ing. Tech.*, **8**, 1042-1046, (2001)
- [113] W. Lee, K. Saito, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2795-2798, (1996)
- [114] B. Gupta, J. Highfield, G. Scherer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1659-1666, (1994)
- [115] S. Hietala, F. Sundholm, *J. Mater. Chem*, **8**, 1127-1132, (1998)
- [116] S. R. Samms, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1498-1504, (1996)
- [117] G. Hübner, E. Roduner, *J. Mater. Chem.*, **9**, 409-418, (1999)
- [118] D. Curtin, R. Lousenberg, *J. Power Sources*, **131**, 41-48, (2004)
- [119] H. Kackzmarek, L. A. Linden, *Polym. Degradation and Stability*, **47**, 175-88, (1995)
- [120] W. Becker, *Dissertation*, TU-Clausthal, (2002)
- [121] B. Gupta, F. Büchi, *Electrochimica Acta*, **40**, 345-353, (1995)
- [122] F. Bauer, *Diplomarbeit*, Tu- München, (1999)
- [123] D. S. Kim, H. Park, J. Rihm, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 209-218 (2004)
- [124] S. Tsuneda, K. Sayto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3659-3663 (1995)
- [125] D. Kangas, R. Pelletier, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **8**, 3543-3555
- [126] S. Hurley, M. Mittleman, C. Wilkie, *Polymer Degr. Stab.*, **39**, 345-354 (1993)
- [127] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 5. Aufl., Georg Thieme Verl. 1995
- [128] W. Becker, G. Schmidt-Naake, *Angew. Makromol. Chem.*, **273**, 57-62, (1999)

- [129] J. Lukas, K. Smetana, *J. Mater. Sci.: Materials in medicine*, **12**, 639-646, (2001)
- [130] T. Moritani, J. Yamauchi, *Polymer*, **39**, No. 3, 553-557, (1998)
- [131] K. Arai, Y. Ogiwara, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 363-367 (1981)
- [132] E. Bucio, G Burillo, *J. Appl. Polym. Sci*, **93**, 172-178 (2004)
- [133] E. Bucio, G. Cedillo, G Burillo, *Polym Bull.*, **46**, 115-121 (2001)
- [134] A. A. Goldberg, *J. Chem. Soc.*, A 4-5, (1943)
- [135] R. Winterbottom, J. W. Clapp, *J. Org. Chem.*, **69**, 1393 (1942)
- [136] M. Klak, *Promotionsarbeit*, TU Clausthal (2001)
- [137] H. Rost, *Diplomarbeit*, TU Clausthal (2004)
- [138] Organikum 19. Aufl., Barth, Dt. Verl.der Wiss.1993
- [139] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke „Polymerhandbook“ 4th Ed.
- [140] R. Nuzzo, L. Sharon, G. Whitesides, *J.Org.Chem.*, **46**, 2861-2867, (1981)
- [141] R. Nuzzo, G. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3683-3685, (1979)
- [142] S. Trinkhaus, J. Holz, *Tetrahedron Letters*, **38**, 807-808, (1997)
- [143] R. Morrison, R. Boyd, *Quimica organica*, 5 Ed.Addison- Wesley (1990)
- [144] L. Gu, S. Zhu, *Macromol.Rapid.Comm.*, **22**, 212-214, (2001)
- [145] A. Madl, S. Spange, *Macromol. Symp.*, **161**, 149-157 (2000)
- [146] S Kobayashi, T. Fujioka, *Polymer Journal*, **12**, 971-976 (1989)
- [147] C Chapell, Mason EL, *Abstracts of papers of the American Chemical Society*, 219:18-PMSE Part 2, (2000)
- [148] A. Belfiore, E. Indra, *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys*, **38**, 552-561, (2000)
- [149] H. P. Brack, G.Scherer, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1795-1803, (2000)
- [150] M. Kim, K. Saito, S. Furusaki, *J. Membr. Sci.*, **56**, 289-302, (1991)
- [151] A. Maciel, M. Aguilar, *J. Appl. Polym. Sci*, **92**, 3275-3286, (2004)
- [152] B. D. Gupta, H. Singh, *J. Macromol. Sci.*, **A27 (7)**, 831-841, (1990)
- [153] C. Walker Jr., *J. Power Sci*, **110**, 144-151, (2002)
- [154] H. Egawa, T. Nonaka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3239-3247, (1985)
- [155] K. Sunaga, M. Kim, K. Saito, *Chem. Mater.*, **11**, 1986-1989, (1999)
- [156] M. Khalil, *J. Appl. Polym. Sci*, **43**, 2303-2309, (1991)
- [157] M. Grasselli, *Radiat. Phys. Chem*, **55**, 203-208, (1999)
- [158] Privat Mitteilung von Christian Schmidt
- [159] P. Dworjany, *Radiat. Phys. Chem*, **33**, 429-436, (1989)
- [160] S. Choi, Y. Nho, *Radiat. Phys. Chem*, **58**, 157-168, (2000)
- [161] Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), **12**, 378
- [162] G. Jander, „*Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganische Chemie*“, 13. Aufl. S.Hirzel Verlag (1989)
- [163] K. Saito, T. Kaga, *J. Membrane Sci.*, **43**, 131-141, (1989)
- [164] H. R. Allcock, J. Taylor, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 1177, (2000)
- [165] A. Bhattacharya, G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, **81**, 415-430, (1981)
- [166] I. Cabasso, Z. Yu, *J Polym. Sci: Part A*, **28**, 227-230, (1990)
- [167] M. Böhme, G. Schmidt-Naake, eingereicht bei *Chem. Eng. Tech.*
- [168] J. Fritz, „*Untersuchungen zum Einfluß von Cokomponenten auf die Thermische Stabilität von Polyacrylonitril*“. Dissertationsschrift, TU Clausthal (1995).
- [169] I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski, *J. Appl. Polym. Sci*, **18**, 1969-1986 (1974)
- [170] M. Watanabe, H. Igarashi, *J. Electroanal. Chem*, **399**, 239-241, (1995).
- [171] T. Zawodzinski, T. Springer, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1041-1047, (1993)

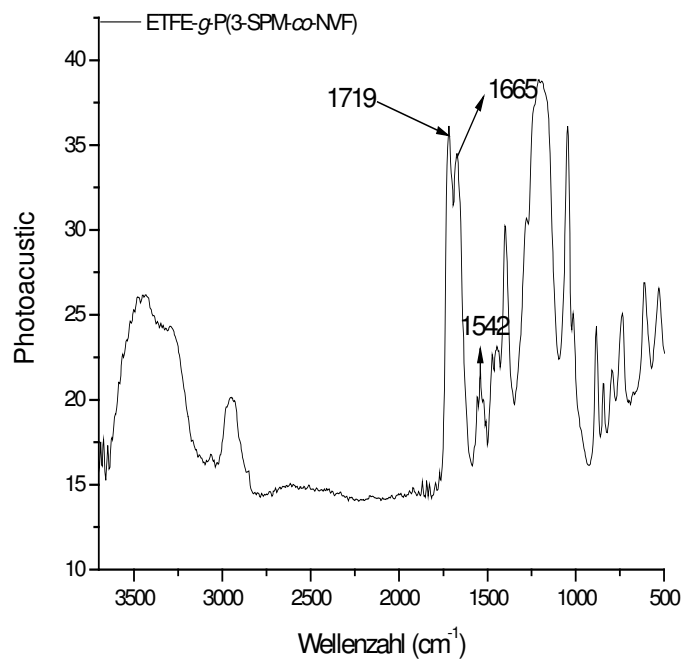
- [172] A. Lehmani, *J. Electroanal. Chem*, **428**, 81-89, (1997)
- [173] A.V. Anantaraman, C. L. Gardner, *J. Electroanal. Chem*, **414**, 115-120 (1996)
- [174] F. Bauer, M. Willert-Porada, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **43**, 786-795 (2005)
- [175] M.Walker, J.Kerres, *J. App.Polym.Sci.*, **74**, 67-73, (1999)
- [176] C.A. Edmondson, S.G Greenbaum, *Electrochimica Acta*, **43**, 1295-1299, (1998)
- [177] B. Gupta, F. Büchi, G. Sherer, *Polym. Adv. Tech.*, **5**, 493-498, (1994)
- [178] M. M. Nasef, H. Saidi, *J. App.Polym.Sci*, **78**, 2442-2453, (2000)
- [179] K. D. Kreuer in "Handbook of Fuel Cell Technology" prelim.Ver.
- [180] M.Pacheco, G. Schmidt-Naake, *Chem. Ing. Tech.*, **76**, 122-126, (2003)
- [181] F. Büchi, B. Gupta, G. Sherer, , *J. Electrochem. Soc*, **142**, 3044-3048, (1995)
- [182] www.d.b.nissachem.co

7. Anhang

7.1 IR- Spektroskopie

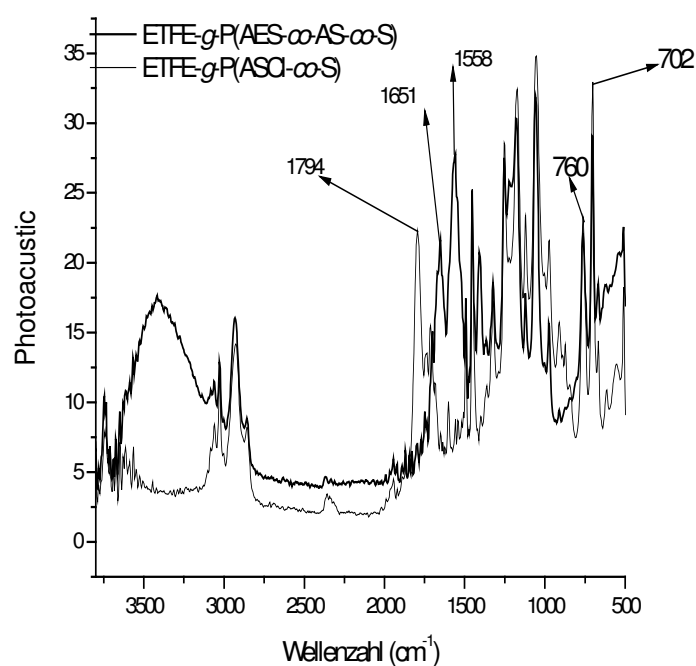
7.1.1 Sulfoniertemethacrylaten

MP 93b



7.1.2 Polymeranaloge Umsetzungen mit Taurin und 3-Sulfopropylalkohol

MP13.

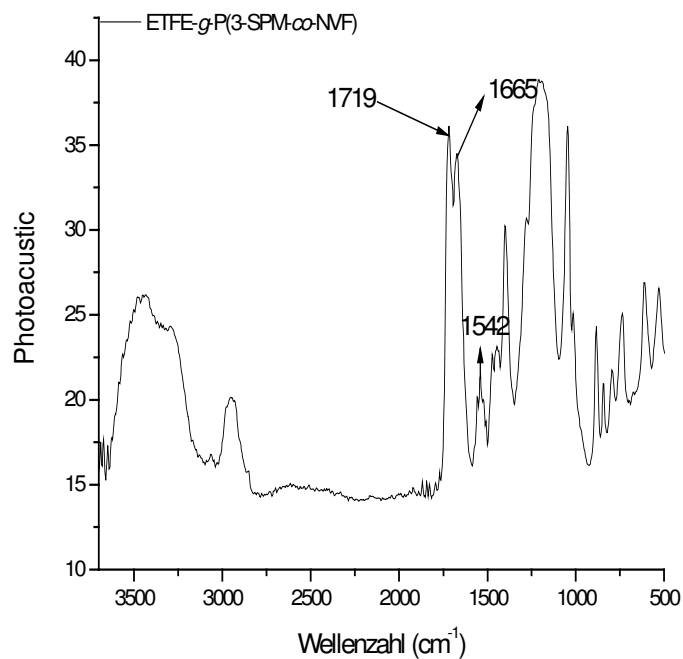


7. Anhang

7.1 IR- Spektroskopie

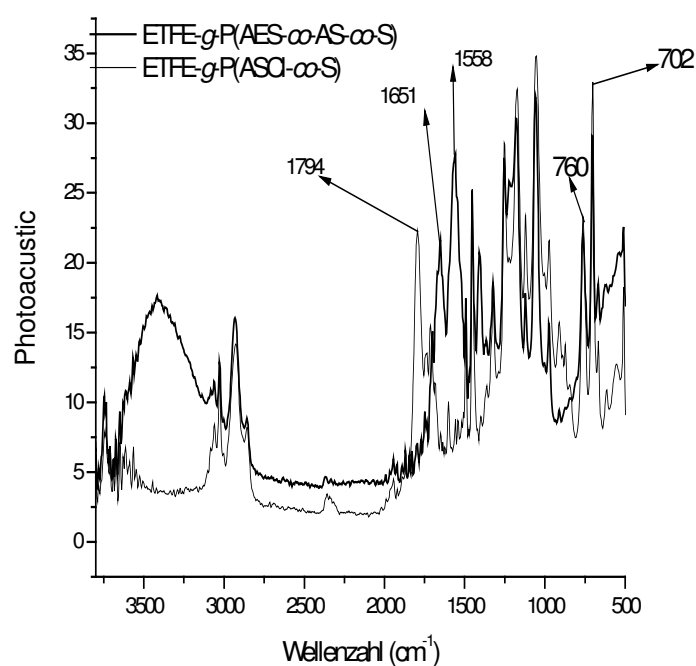
7.1.1 Sulfoniertemethacrylaten

MP 93b

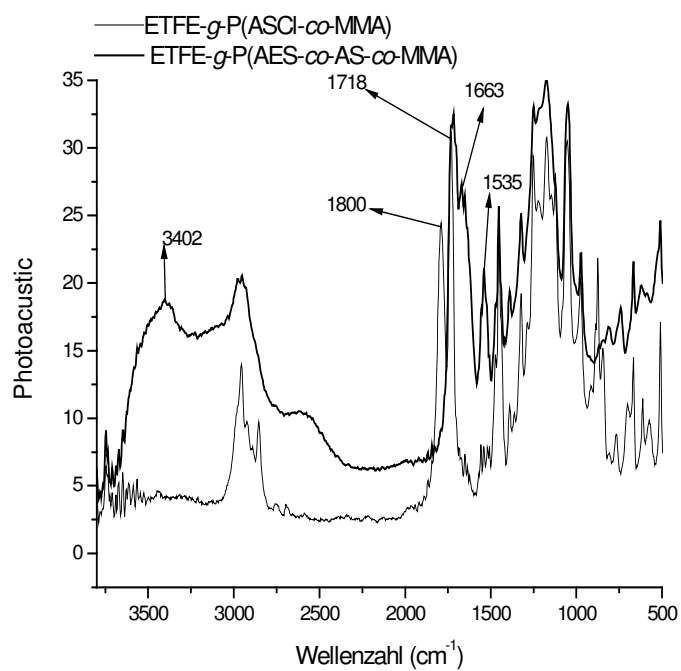
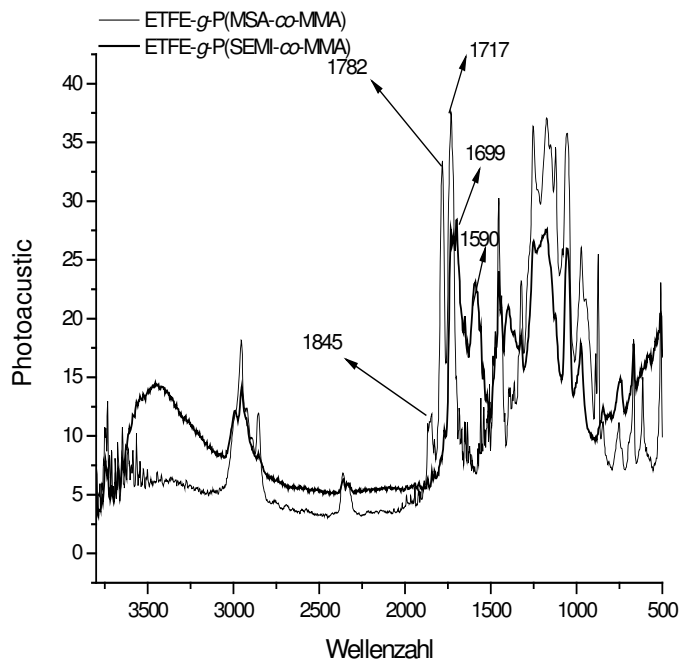


7.1.2 Polymeranaloge Umsetzungen mit Taurin und 3-Sulfopropylalkohol

MP13.

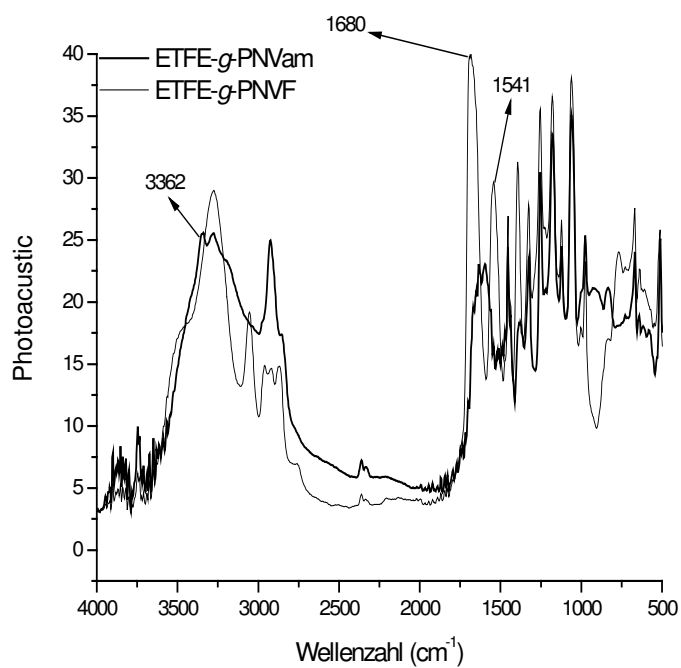


MP59

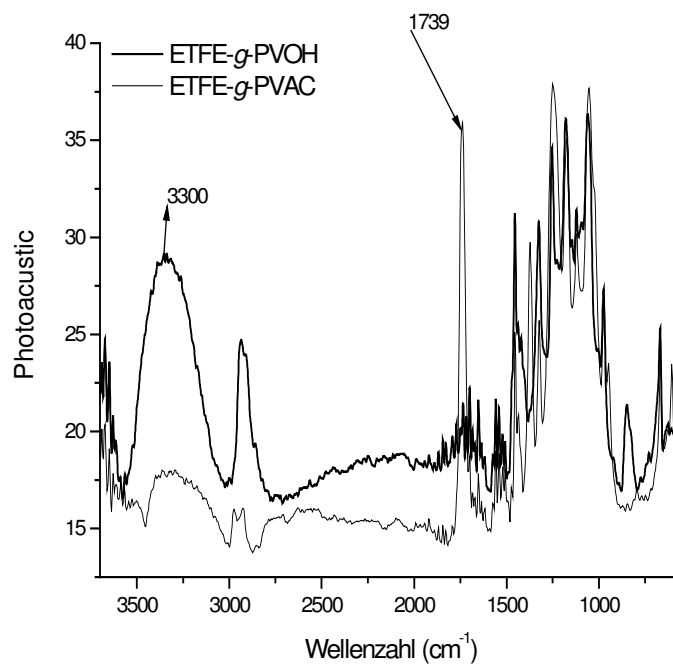
MPP3₃

7.1.3 Polymeranalogue Umsetzungen mit Sulfobenzoesäureanhydrid (SBA)

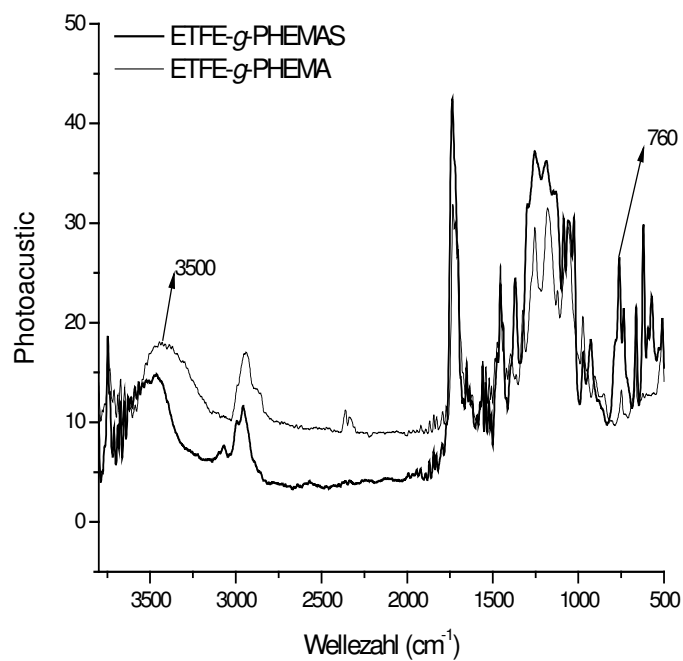
MP100



MP307

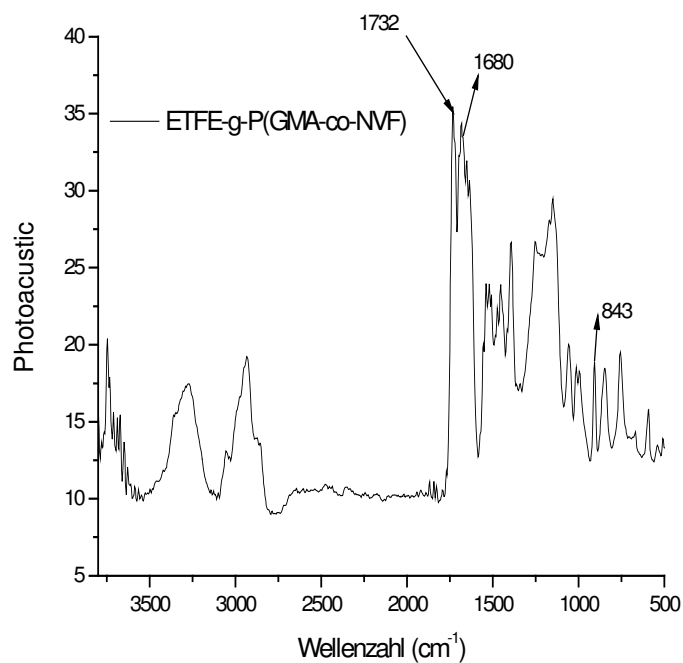


MP223

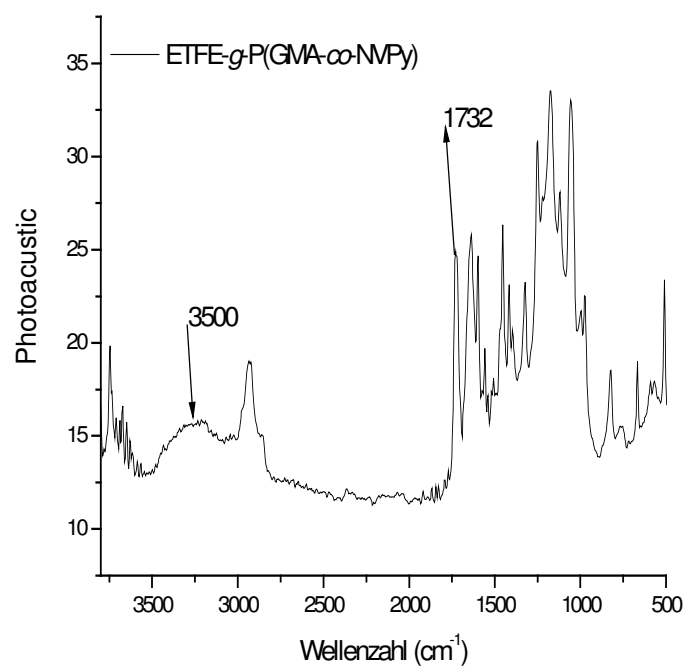


7.1.4 Polymeranaloge Umsetzungen mit Natrium(hydrogen)-sulfit, Phosphorsäure und POCl_3

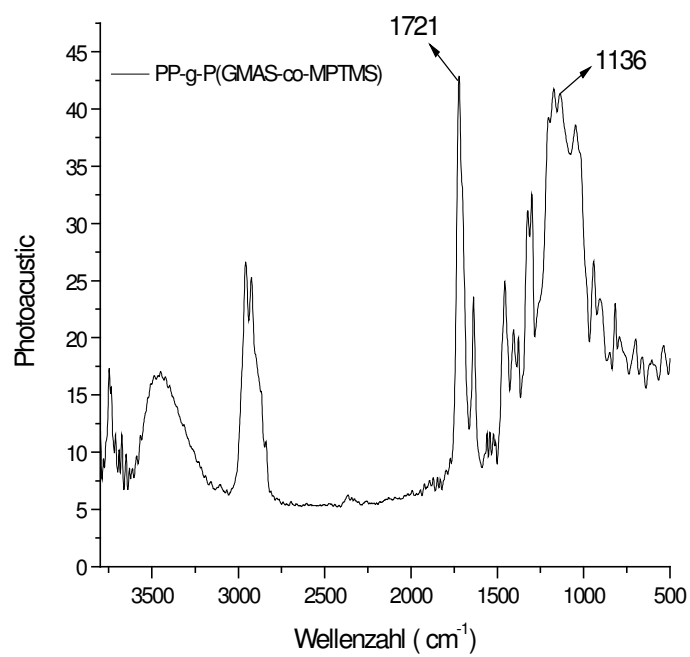
MP278



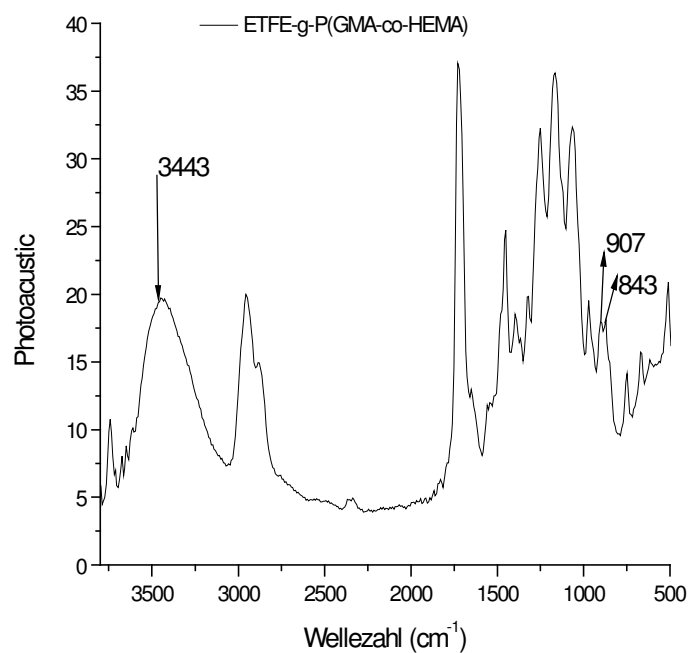
MP281



MP204

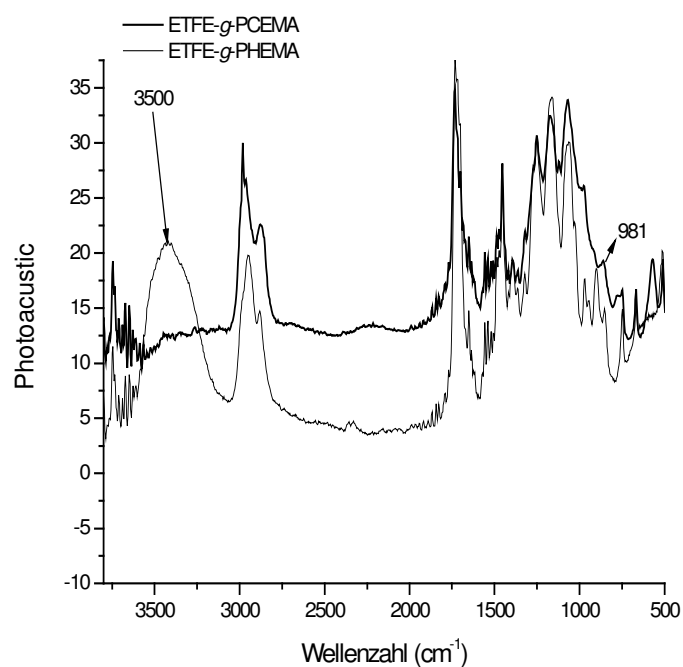


MP247



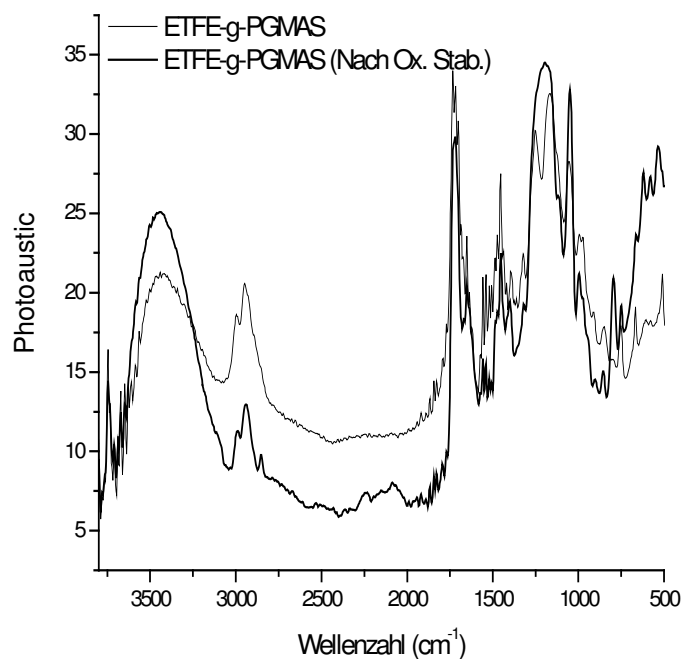
7.1.5 Polymeranaloge Umsetzungen mit Triethylphosphit

MP



7.1.6 Physikalische und Chemische Eigenschaften der Membranen

MP144



7.2 Eigenschaften der Membranen

7.2.1 Kapitel 4-2

Nr MP	Pfropfpolymer	Pfropfgrad (mol-%)	IEC (meq/g)	λ 30°C	λ 90°C	Oxydation Stabilität
265	ETFE-g-P(2-SEM-co-MMA) (20:80(mol-%))	179	0,2	n.b.	n.b.	n.b.
265	FEP-g-P(2-SEM-co-MMA) (20:80(mol-%))	76	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
280	ETFE-g-P(2-SEM-co-MMA) (40:60(mol-%))	160	0,9	17	22	85
280	FEP-g-P(2-SEM-co-MMA) (40:60(mol-%))	51	0,4	10	13	85
327	ETFE-g-P(3-SPM-co-VAc) 3-SPM (4%)	231	1,48	30	33	n.b.
330	ETFE-g-P(3-SPM-co-VAc) 3-SPM (7%)	314	1,9	42	44	n.b.
310	ETFE-g-P(3-SPM-co-VAc) 3-SPM (10%)	63	1,2	27	27	70
331	ETFE-g-P(3-SPM-co-VAc) 3-SPM (12%)	57	1,02	25	27	n.b.

Nr MP	Pfropfpolymer	Pfropfgrad (mol-%)	IEC (meq/g)	λ 30°C	λ 90°C	Oxydation Stabilität
94	ETFE-g-P(3-SPM-co-NVF) (50:50 mol-%)	85	0,6	24	24	n.b.
93b	ETFE-g-P(3-SPM-co-NVF) (60:40 mol-%)	47	0,7	26	25	n.b.
125	ETFE-g-P(3-SPA-NVF) (60:40 mol-%) (70°C)	146	1,2	22	28	60

7.2.2 Kapitel 4-3

*Ergebnisse der Sulfonierungsreaktion mit Taurin in gesättigter Taurin - Na – Lösung
und Dioxan, Reaktionstemperatur 60 °C, Reaktionszeit 6 h*

Nr. MP	Pfropfpolymer	Pfropfgrad (Gew-%)	SO ₃ H (mmol/g)	IEC (meq/g)	λ 30°C	λ 90°C	Oxydation Stabilität
13	ETFE-g-P(ASCl-co-S) (80:20)	198	0,6	2,1	45	35	60
39	ETFE-g-P(ASCl-co-NVP) (80:20)	234	0,2	1,6	n.b.	n.b.	n.b.
59	ETFE-g-P(ASCl-co-MMA) (90:10)	36	0,8	1,9	50	62	70
152	ETFE-g-P(MSA-co-MMA) (50:50)	130	0,6	0,8	32	35	82
67	ETFE-g-P(MSA-co-S) (50:50)	60	0,8	1,2	n.b.	n.b.	n.b.

*Ergebnisse der Sulfonierungsreaktion mit 3-SPA in Dioxan, Reaktionstemperatur
60 °C, Reaktionszeit 6 h*

Nr. MP	Pfropfpolymer	Pfropfgrad (Gew-%)	SO ₃ H (mmol/g)	IEC (meq/g)	λ 30°C	λ 90°C	Oxydation Stabilität
15	ETFE-g-P(ASCl-co-S) (50:50)	180	1	2,4	35	40	76
39	ETFE-g-P(ASCl-co-NVP) (80:20)	234	0,35	1,6	n.b.	n.b.	n.b.
175	ETFE-g-P(ASCl-co-MMA) (50:50)	137	1,2	1,5	42	50	80
P3 ₃	ETFE-g-P(MSA-co-MMA) (70:30)	138	0,6	0,8	n.b.	n.b.	n.b.
67	ETFE-g-P(MSA-co-S) (50:50)	60	0,9	1,2	26	30	70

7.2.3 Kapitel 4-4

Nr MP	Pfropfpolymer	Pfropfgrad (Gew-%)	IEC (meq/g)	λ 30°C	λ 90°C	Oxydation Stabilität
223	ETFE-g-PHEMAS (HEMA:MeOH) (20:80 (vol.-%/vol.-%))	84	1,58	13	13	90
153	ETFE-g-PHEMAS (HEMA:Dioxan) (20:80 vol.-%/vol.-%)	90	1,6	13	14	90
223	ETFE-g-PHEMAS (HEMA:MeOH) (20:80 vol.-%/vol.-%)	116	1,7	15	16	90
192	ETFE-g-PHEMAS (HEMA:MeOH) (30:70 vol.-%/vol.-%)	200	1,8	19	24	n.b
232	PP-g-PHEMAS (HEMA:MeOH) (20:80vol.-%/vol.-%)	85	1,48	14	20	77
232	PP-g-PHEMAS (HEMA:MeOH) (20:80vol.-%/vol.-%)	23	0,75	8	9	n.b
285	ETFE-g-PHEAS (HEA:MeOH) (30:70 vol.-%/vol.-%)	96	2,2	15	18	79
285	PP-g-PHEAS (HEA:MeOH) (30:70 vol.-%/vol.-%)	75	2,0	16	18	n.b

7.2.4 Kapitel 4-5

Nr MP	Pfropfpolymer	Pfropfgrad (Gew-%)	IEC (meq/g)	λ 30°C	λ 90°C	Oxydation Stabilität
144	ETFE-g-PGMAS	119	2,1	37	48	50
144	ETFE-g-PGMAS	121	2,1	37	45	n.b.
120	ETFE-g-PGMAS	250	2,8	96	118	35
144	FEP-g-PGMAS	70	1,5	31	38	65
143	FEP-g-PGMAS	136	1,7	37	41	53.
227b	PP-g-PGMAS	78	1,2	36	37	45
227b	PP-g-PGMAS	136	1,5	45	49	n.b.
227b	PP-g-PGMAS	182	1,8	52	72	n.b.
149	ETFE-g-P(GMAS-co-MBAA) (2mol-%)	244	2,0	33	34	60
149	FEP-g-P(GMAS-co-MBAA) (2mol-%)	75	0,2	n.b	n.b	n.b

Nr MP	Pfropfpolymer	Pfropfgrad (Gew-%)	IEC (meq/g)	λ 30°C	λ 90°C	Oxydation Stabilität
V1	PP-g-P(GMAS-co-MBAA) (2mol-%)	173	1,6	39	40	n.b
P1 ₃	ETFE-g-P(GMAS-co-MBAA) (5mol-%)	274	1,53	17	24	70
148	FEP-g-P(GMAS-co-MBAA) (5mol-%)	133	1,1	19	20	n.b
V1 ₇	PP-g-P(GMAS-co-MBAA) (5mol-%)	308	1,6	34	36	n.b
V1 ₈	PP-g-P(GMAS-co-MBAA) (8 mol-%)	148	0,9	28	29	n.b
194	ETFE-g-P(GMAS-co-TEGDA) (2 mol-%)	157	1,14	29	34	n.b
195	ETFE-g- P(GMAS-co-TEGDA) (5 mol-%)	65	0,121	n.b	n.b	n.b
195b	ETFE-g- P(GMAS-co-TEGDA) (5 mol-%)	180	1,77	19	28	89,5
195b	ETFE-g- P(GMAS-co-TEGDA) (5 mol-%)	280	2,2	n.b	n.b	90,5
213	PP-g- P(GMAS-co-TEGDA) (5 mol-%)	98	0,65	22	23	85
195	FEP-g- P(GMAS-coTEGDA) (5 mol-%)	51	0,2	20	20	n.b.
159	ETFE-g-P(GMAS-co-DAM) (5mol-%)	110	0,8	38	48	64
159	ETFE-g-P(GMAS-co-DAM) (5mol-%)	215	1,9	n.b.	n.b.	59
220	ETFE-g-P(GMAS-co-DVTDS) (5 mol-%)	103	1,05	20	18	77
206	ETFE-g-(GMAS-co-MPTMS) (5mol-%)	157	1,8	29	30	65
204	PP-g-P(GMAS-co-MPTMS) (2mol-%)	71	0,8	33	34	68
208	ETFE-g-P(GMAS-co-AN) (90:10)	156	2,02	38	42	70
209	ETFE-g-P(GMAS-co-AN) (70:30)	106	1,7	30	35	80
193	ETFE-g-P(GMAS-co-AN) (50:50 mol-%)	80	1,4	22	22	80
208	FEP-g-P(GMAS-co-AN) (90:10)	85	1,2	32	35	n.b
209	FEP-g-P(GMAS-co-AN) (70:30)	75	0,8	29	32	n.b
193	FEP-g-P(GMAS-co-AN) (50:50 mol-%)	56	0,6	18	18	n.b
V1 ₉	PP-g-P(GMAS-co-AN) (50:50mol-%)	78	1,2	24	28	76

Nr MP	Pfropfpolymer	Pfropfgrad (Gew-%)	IEC (meq/g)	λ 30°C	λ 90°C	Oxydation Stabilität
240	ETFE-g-P(GMAS-co-HEMA) (50:50mol-%)	135	1,5	27	31	70
241	PP-g-P(GMAS-co-HEMA) (50:50mol-%)	130	1,1	37	38	n.b
278	ETFE-g-P(GMAS-co-NVF) (50:50mol-%)	140	1,6	35	38	n.b

Ergebnisse der Phosphorylierte Membranen

Nr MP	Pfropfpolymer	Pfropfgrad (Gew-%)	IEC (meq/g)	λ 30°C	λ 90°C	Oxydation Stabilität
217	ETFE-g-PGMAP	100	1,5	20	30	80
217	ETFE-g-PGMAP	160	1,5	20	34	
231	ETFE-g-P(GMAP-co-TEGDA) (5 mol-%)	98	1,7	20	23	93
364	ETFE-g-P(GMAP-co-MBAA) (5 mol-%)	160	1,2	15	18	83
199	ETFE-g-P(GMAP-co-DAM) (10 mol-%)	153	1,5	14	24	79
V1 ₉	ETFE-g-P(GMAP-co-AN) (50:50)	83	1,3	17	20	85
204	ETFE-g-(GMAP-co-MPTMS) (2 mol-%)	159	1,4	21	27	93
203	FEP-g-PGMAP	65	1,0	25	30	85
214	FEP-g-P(GMAP-co-TEGDA) (5 mol-%)	49	0,65	20	21	n.b
202	FEP-g-P(GMAP-co-MBAA) (5 mol-%)	120	1,1	15	16	n.b
199	FEP-g-P(GMAP-co-DAM) (5 mol-%)	50	0,55	16	18	n.b
229b	PP-g-PGMAP	150	1,5	20	30	68
231	PP-g-P(GMAP-co-TEGDA) (5 mol-%)	80	1,2	20	25	n.b
V1 ₇	PP-g-P(GMAP-co-MBAA) (5 mol-%)	181	1,3	15	20	n.b
200	PP-g-P(GMAP-co-DAM) (5 mol-%)	105	1,3	22	24	n.b
206	ETFE-g-P(GMAP-co-MPTMS) (5 mol-%)	157	1,4	21	27	95

7.2.5 Kapitel 6

Nr MP	Pfropfpolymer	Pfropfgrad (Gew-%)	IEC (meq/g)	λ 30°C	λ 90°C	Oxydation Stabilität
352	ETFE-g-PVBPO ₃ H ₂	81	3,24	3	4	88
360	FEP-g-PVBPO ₃ H ₂	24	1,8	3	5	95
363	ETFE-g-P(VBPO ₃ H ₂ -co-AN)	187	2,5	6	7	88
363	ETFE-g-P(VBPO ₃ H ₂ -co-AN)	76	1,38	2	3	93

7.3 Übersicht über die durchgeführten Versuche

MP13: ETFE/FEP-g-P(ASCl-co-S) ; (ASCl:S: 80:20 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	123	200	268	324
ETFE: d.o.g (Gew-%)	78	180,7	197,9	-
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	51	-
FEP: d.o.g (Gew-%)	12,2	47,1	73,6	72,8
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	38	-

MP15: ETFE/FEP-g-P(ASCl-co-S) ; (ASCl:S: 50:50 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	52	100	209	274	274
ETFE: d.o.g (Gew-%)	11,8	62,2	161,9	180,5	-
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	52	-
FEP: d.o.g (Gew-%)	9,5	40,5	70,9	73,7	74,6
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	-	36

MP16: ETFE/FEP-g-PS ; S:Dioxan (50:50 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	52	100	209	274	274
ETFE: d.o.g (Gew-%)	36	47	56	64	65
FEP: d.o.g (Gew-%)	20	34	37	40	41

MP19: ETFE/FEP-g-P(ASCl-co-S) ; (ASCl:S: 20:80 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	40	110	185	242	310
ETFE: d.o.g (Gew-%)	21	67	120	135	130
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	-	46
FEP: d.o.g (Gew-%)	15	45	56	66	60
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	-	33

MP20: ETFE/FEP-g-P(ASCl-co-S) ; (ASCl:S: 60:40 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	20	75	152	165	169
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	-	48
FEP: d.o.g (Gew-%)	19	51	63	65	68
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	-	40

MP39: ETFE/FEP-g-P(ASCl-co-NVP); (ASCl:NVP: 80:20 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	78	176	236	281	281
ETFE: d.o.g (Gew-%)	241,3	234,2	206,1	212,3	216,2
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	-	44
FEP: d.o.g (Gew-%)	166,7	137,1	159	162,5	163,3
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	-	39

MP40: ETFE/FEP-g-P(ASCl-co-NVP); (ASCl:NVP: 20:80 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	65	120	189	240	312
ETFE: d.o.g (Gew-%)	56	98	112	165	190
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	-	30
FEP: d.o.g (Gew-%)	46	43	89	92	130
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	-	31

MP57: ETFE/FEP-g-P(ASCl-co-MMA) ; (ASCl:MMA: 60:40 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	125	197	271	345
ETFE: d.o.g (Gew-%)	37,5	39,3	41,86	37,84
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	42
FEP: d.o.g (Gew-%)	25	25	25	26
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	46

MP58: ETFE/FEP-g-P(ASCl-co-MMA) ; (ASCl:MMA: 80:20 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	85	182	353	410
ETFE: d.o.g (Gew-%)	45	53	55	55
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	56
FEP: d.o.g (Gew-%)	26	26	25	27
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	58

MP59: ETFE/FEP-g-P(ASCl-co-MMA) ; (ASCl:MMA: 90:10 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	83	180	233	294
ETFE: d.o.g (Gew-%)	24,14	29,41	36,67	33,61
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	60
FEP: d.o.g (Gew-%)	21,74	23,4	28,85	29,82
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	65

MP66: ETFE/FEP-g-P(MSA-co-S); (MSA:S: 20:80 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	90	173	242	355
ETFE: d.o.g (Gew-%)	18	46	47	60	65
Anteil MSA (mol-%)	-	-	-	-	40
FEP: d.o.g (Gew-%)	11	19	20	24	25
Anteil MSA (mol-%)					38

MP67: ETFE/FEP-g-P(MSA-co-S); (MSA:S: 50:50 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	90	214	300	355
ETFE: d.o.g (Gew-%)	24	43	53	51	60
Anteil MSA (mol-%)	-	-	-	-	42
FEP: d.o.g (Gew-%)	10	15	18	21	25
Anteil MSA (mol-%)	-	-	-	-	38

MP74: ETFE-g-P(3-SPM:NVF); (3-SPM:NVF: 10:90 mol-%); 50kGy, T: 60°C

t (min)	62	90	180	240
ETFE: d.o.g (mol-%)	50	85	158	163
IEC (meq/g)	0	0,1	0,2	0,2

MP81: ETFE-g-P(3-SPM:NVF); (3-SPM:NVF: 30:70 mol-%); 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	151	340	380
ETFE: d.o.g (mol-%)	16	43	85	110
IEC (meq/g)	0,1	-	-	0,2

MP88: ETFE/FEP-g-P(ASCl-co-NVP); (ASCl:NVP: 50:50 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	125	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	110	168	195	220	247
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	-	39
FEP: d.o.g (Gew-%)	86	110	140	139	163
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	-	40

MP93b: ETFE-g-P(3-SPM:NVF); (3-SPM:NVF: 60:40 mol%); 50kGy, T: 60°C

t (min)	64	120	220	240	360
ETFE: d.o.g (mol-%)	13	23	46	48	47
IEC (meq/g)	0,1	0,2	0,4	0,4	0,7

MP94: ETFE-g-P(3-SPM:NVF); (3-SPM:NVF: 50:50 mol%); 50kGy, T: 60°C

t (min)	73	120	256	300
ETFE: d.o.g (mol-%)	20	35	60	85
IEC (meq/g)	0,3	0,4	0,5	0,6

MP100: ETFE-g-PNVF; (NVF:MeOH: 60:40 mol%); 50kGy, T: 60°C

t (min)	65	100	150	220	280
ETFE: d.o.g (mol-%)	35	80	150	155	162

MP100b: ETFE/FEP-g-PNVF; (NVF:THF: 50:50 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	300	400	400
ETFE: d.o.g (Gew-%)	24	36	256	292	295
FEP: d.o.g (Gew-%)	38	40	72	76	80

MP110: ETFE/FEP-g-PGMA; 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	-	3	6	-	8
FEP: d.o.g (Gew-%)	-	-	5	4	5

MP135: ETFE/FEP-g-PGMA; (GMA:MeOH: 20:80 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	134	210	360	360
ETFE: d.o.g (Gew-%)	22	30	24	20	30
FEP: d.o.g (Gew-%)	6	7	6	8	10

MP137: ETFE/FEP-g-PGMA; (GMA:MeOH: 30:70 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	131	210	360	360
ETFE: d.o.g (Gew-%)	26	59	64	66	66
FEP: d.o.g (Gew-%)	13	25	45	60	70

MP141: ETFE/FEP-g-PGMA; (GMA:Dioxan: 40:60 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	25	60	120	180	220
ETFE: d.o.g (Gew-%)	30	110	140	165	190
FEP: d.o.g (Gew-%)	9	75	76	93	92

MP143: ETFE/FEP-g-PGMA; (GMA:Aceton: 40:60 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	15	120	180	260	260
ETFE: d.o.g (Gew-%)	130	172	207	207	196
FEP: d.o.g (Gew-%)	4	67	96	108	136

MP144: ETFE/FEP-g-PGMA; (GMA:MeOH: 40:60 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	44	146	220	260	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	36	106	121	119	160
IEC(meq/g)	n.b	1,86	2,1	2,1	n.b
FEP: d.o.g (Gew-%)	6	15	35	67	70
IEC(meq/g)	n.b	n.b	n.b	n.b	1,5

MP145: ETFE/FEP-g-PGMA; (GMA:MeOH: 50:50 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	185	241	241
ETFE: d.o.g (Gew-%)	95	150	210	250	253
FEP: d.o.g (Gew-%)	17	23	42	59	65

MP146: ETFE/FEP-g-PGMA; (GMA:MeOH: 20:80 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	45	108	204	285	320
ETFE: d.o.g (Gew-%)	20	40	65	59	60
IEC(meq/g)					
FEP: d.o.g (Gew-%)	15	36	45	72	80

MP149: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-MBAA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(MBAA: 2mol-%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	90	120	150	150
ETFE: d.o.g (Gew-%)	114	129	172	122	244
IEC(meq/g)	0,9	1,5	1,63	-	2,2
FEP: d.o.g (Gew-%)	33	--	34	75	51

MP150: ETFE/PP-g-PHEMA; (HEMA:Aceton: 20:80 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	40	80	120	150	180
ETFE: d.o.g (Gew-%)	62	100	200	240	302
PP: d.o.g (Gew-%)	15	35	38	68	98

MP152: ETFE/FEP-g-P(MSA-co-MMA); (MSA:S: 50:50 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	50	80	115	130	155
Anteil MSA (mol-%)	-	-	-	-	8
FEP: d.o.g (Gew-%)	30	42	65	81	94
Anteil MSA (mol-%)	-	-	-	-	5

MP153: ETFE/PP-g-PHEMA; (HEMA:Dioxan: 20:80 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	40	70	120	180	240
ETFE: d.o.g (Gew-%)	20	60	95	140	150
PP: d.o.g (Gew-%)	7	25	50	58	70
IEC (meq/g)	-	0,68	1,01	1,3	1,3

MP154: ETFE/PP-g-PHEMA; (HEMA:MeOH: 30:70 mol%) 50kGy, T: 60°C; Kristallinität > 80%

t (min)	30	50	178	205
PP: d.o.g (Gew-%)	15	27	116	172

MP157: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-MBAA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(MBAA: 8mol-%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	30	90	120	160	160
ETFE: d.o.g (Gew-%)	10	100	134	124	148
IEC(meq/g)	n.b	n.b	n.b	n.b	0,5
FEP: d.o.g (Gew-%)	0	33	15	23	33

MP158: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-DAM); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(DAM: 2mol-%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	76	130	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	40	47	215	220	249
IEC(meq/g)	0	0,375	1,37	1,43	-
FEP: d.o.g (Gew-%)	7	13	25	43	48

MP159: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-DAM); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(DAM: 5mol-%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	-	110	170	187	225
IEC(meq/g)	n.b	0,8	n.b	1,2	215
FEP: d.o.g (Gew-%)	32	47	40	-	69

MP160: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-DAM); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(DAM: 8mol-%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	36	75	112	135	151
FEP: d.o.g (Gew-%)	7	12	19	24	30

MP164: ETFE/FEP-g-P(MSA-co-MMA); (MSA:S: 30:70 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	50	100	150	155	178
Anteil MSA (mol-%)	-	-	-	-	5
FEP: d.o.g (Gew-%)	23	46	59	75	82
Anteil MSA (mol-%)	-	-	-	-	4

MP175: ETFE/FEP-g-P(ASCl-co-MMA) ; (ASCl:MMA: 50:50 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	30	70	150	175	240
ETFE: d.o.g (Gew-%)	130	124	127	126	237
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	-	37
FEP: d.o.g (Gew-%)	20	32	30	32	37
Anteil ASCl (mol-%)	-	-	-	-	43

MP194: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-TEGDA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(TEGDA: 2mol-%)
50kGy, T: 60°C

t (min)	45	130	206	268	343
ETFE: d.o.g (Gew-%)	38	62	157	200	189
IEC(meq/g)	0,121	n.b	1,14	1,74	1,66
FEP: d.o.g (Gew-%)	28	38	61	78	80
IEC(meq/g)	n.b	n.b	n.b	n.b	0,6

MP195: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-TEGDA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(TEGDA: 5mol-%)
50kGy, T: 60°C

t (min)	45	130	206	268	345
ETFE: d.o.g (Gew-%)	2	25,5	35,2	65	100
IEC(meq/g)	n.b	n.b	n.b	n.b	0,117
FEP: d.o.g (Gew-%)	15	35	40	42	51

MP195b: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-TEGDA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(TEGDA:
5mol-%) 50kGy, T: 70°C

t (min)	60	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	110	180	274	280
IEC(meq/g)	-	1,77	2,46	2,2

MP199: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-DAM); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(DAM: 10mol-%)
50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	325
ETFE: d.o.g (Gew-%)	-	15	35	39	68

MP200: PP-g-P(GMA-co-DAM); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(DAM: 10mol-%) 50kGy, T:
60°C

t (min)	60	120	180	240	325
PP: d.o.g (Gew-%)	4	14	21	31	30

MP201: PP-g-P(GMA-co-DAM); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(DAM: 2mol-%) 50kGy, T:
60°C

t (min)	60	120	180	240	325
PP: d.o.g (Gew-%)	99	120	165	185	190

MP202: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-MBAA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(MBAA: 5mol-%)
50kGy, T: 60°C

t (min)	40	90	120	150	200
ETFE: d.o.g (Gew-%)	28	60	86	160	274
IEC(meq/g)	0,17	0,26	0,36	1,01	1,53
FEP: d.o.g (Gew-%)	--	78	74	120	133

MP204: ETFE/PP-g-P(GMA-co-MPTMS); (GMA:THF: 60:40 mol%)(MPTMS: 2mol-%)
50kGy, T: 60°C

t (min)	66	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	43	76	150	138	147
PP: d.o.g (Gew-%)	35	56	65	72	71

MP206: ETFE/PP-g-P(GMA-co-MPTMS); (GMA:THF: 60:40 mol%)(MPTMS: 5mol-%)
50kGy, T: 60°C

t (min)	72	145	200	260	342
ETFE: d.o.g (Gew-%)	42	78	141	148	157
PP: d.o.g (Gew-%)	15	25	28	30	32

MP	(GMA:MeOH)	t (min)	PP: d.o.g (Gew-%)
207	(20:80)	300	35
208	(30:70)	300	95
227	(40:60)	300	183
209	(50:50)	300	120
210	(80:20)	300	40
211	100	300	0

MP213: PP-g-P(GMA-co-TEGDA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(TEGDA: 5mol-%) 50kGy,
T: 60°C

t (min)	60	90	140	180	240
PP: d.o.g (Gew-%)	65	79	80	86	98
IEC(meq/g)	n.b	n.b	n.b	n.b	0,62

MP214: PP-g-P(GMA-co-DAM); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(DAM: 5mol-%) 50kGy, T:
60°C

t (min)	60	120	180	240	325
PP: d.o.g (Gew-%)	113	152	-	162	180

MP215: ETFE/PP-g-P(GMA-co-MPTMS); (GMA:THF: 60:40 mol%)(MPTMS: 8mol-%)
50kGy, T: 60°C

t (min)	81	148	240	387
ETFE: d.o.g (Gew-%)	14	26	31	41

MP217: ETFE/FEP-g-PGMA; (GMA:MeOH: 60:40 mol%)50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	29	64	94	100	160
IEC(meq/g)	n.b	0,9	n.b	1,5	1,5
FEP: d.o.g (Gew-%)	22	35	67	78	-
IEC(meq/g)	n.b	0,4	n.b	1,1	

MP220: ETFE/PP-g-P(GMA-co-DVTDS); (GMA:THF: 60:40 mol%)(DVTDS: 5mol-%)
50kGy, T: 60°C

t (min)	30	90	150	231	313
ETFE: d.o.g (Gew-%)	17	40	77	82	103
IEC (meq/g)	n.b	0,03	0,1	n.b	0,4
PP: d.o.g (Gew-%)	59	62	85	90	89

MP221: ETFE/PP-g-P(GMA-co-DVTDS); (GMA:THF: 60:40 mol%)(DVTDS: 2mol-%)
50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	18	61	116	111	118
PP: d.o.g (Gew-%)	65	115	135	140	142

MP223: ETFE/PP-g-PHEMA; (HEMA:MeOH: 20:80 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	40	70	120	180	240
ETFE: d.o.g (Gew-%)	20	50	84	120	116
IEC (meq/g)	0,7	1,3	1,58	1,8	1,72
PP: d.o.g (Gew-%)	8,7	20	33	45	50

MP224: ETFE/PP-g-PHEMA; (HEMA:MeOH: 30:70 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	30	110	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	63	98	115	163	172
IEC (meq/g)	0,72	1,3	1,4	1,7	1,87
PP: d.o.g (Gew-%)	8	24	76	75	80
IEC (meq/g)	n.b	0,75	n.b	n.b	1,3

MP	(HEMA:MeOH)	t (min)	ETFE: d.o.g (Gew-%)	PP: d.o.g (Gew-%)
222	(10:90)	300	95	23
223	(20:80)	300	120	50
224	(30:70)	300	172	80
225	(40:60)	300	242	85
226	(70:30)	300	400	60
228	(80:20)	300	7	15

MP227a: ETFE/FEP-g-PGMA; (GMA:Aceton: 40:60 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	35	105	150	180	240
PP: d.o.g (Gew-%)	150	165	170	190	235

MP227b: ETFE/FEP-g-PGMA; (GMA:MeOH: 40:60 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	30	70	180	210	240	300
PP: d.o.g (Gew-%)	78	116	133	136	173	182
IEC (meq/g)	1,2	n.b	n.b	1,5	n.b	1,8

MP227c: ETFE/FEP-g-PGMA; (GMA:Dioxan: 40:60 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	40	104	150	190	240	300
PP: d.o.g (Gew-%)	170	173	189	188	240	237

MP232: ETFE/PP-g-PHEMA; (HEMA:MeOH: 20:80 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	121	186	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	33	76	95	110	112
IEC (meq/g)	0,77	1,46	1,6	n.b	n.b
PP: d.o.g (Gew-%)	7	23	50	85	95
IEC (meq/g)	n.b	0,75	n.b	1,48	1,5

MP236: ETFE/PP-g-P(GMA-co-DVTDS); (GMA:THF: 60:40 mol%)(DVTDS: 10mol-%)
50kGy, T: 60°C

t (min)	30	90	150	231	313
ETFE: d.o.g (Gew-%)	18	32	48	70	83
PP: d.o.g (Gew-%)	35	45	42	46	49

MP240: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-HEMA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(HEMA: 50mol-%)
50kGy, T: 60°C

t (min)	60	180	240	300	360
ETFE: d.o.g (Gew-%)	51	135	156	170	185
IEC(meq/g)	n.b	1,5	1,5	n.b	1,8
FEP: d.o.g (Gew-%)	-	10	12	13	12

MP241: PP-g-P(GMA-co-HEMA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(HEMA: 50mol-%) 50kGy,
T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
PP: d.o.g (Gew-%)	76	80	109	128	130
IEC(meq/g)	0,8	n.b.	1,0	n.b.	1,1

MP242: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-HEMA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(HEMA: 36mol-%)
50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	150	196	200	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	84	140	155	160	170	175	173
FEP: d.o.g (Gew-%)	2	16	25	30	36	52	49

MP243: PP-g-PGMA; (GMA:MeOH: 60:40 mol%)50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	40	110	150	-	190
IEC(meq/g)	n.b	n.b	1,5		1,3

MP246: PP-g-P(GMA-co-TEGDA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(TEGDA: 2mol-%) 50kGy,
T: 60°C

t (min)	60	90	140	180	240
PP: d.o.g (Gew-%)	120	150	165	196	192

MP247: PP-g-P(GMA-co-HEMA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(HEMA: 36mol-%) 50kGy,
T: 60°C

t (min)	60	125	183	250	300
PP: d.o.g (Gew-%)	62	78	100	130	130
IEC(meq/g)	0,65	n.b	n.b	n.b	1,4

MP265: ETFE/FEP-g-P(2-SEM:MMA; (2-SEM:MMA: 20:80 mol-%); 50kGy, T: 60°C

t (min)	80	140	190	260	300
ETFE: d.o.g (mol-%)	97	135	154	157	179
FEP: d.o.g (mol-%)	68	78	79	81	76

MP278: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-NVF); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(NVF: 50mol-%)
50kGy, T: 60°C

t (min)	65	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	31	47	90	135	144
FEP: d.o.g (Gew-%)	24	33	69	72	64

MP280: ETFE/FEP-g-P(2-SEM:MMA; (2-SEM:MMA: 40:60 mol-%); 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	275	275
ETFE: d.o.g (mol-%)	45	85	141	150	160
IEC (meq/g)	0,23		0,75	0,87	0,9
FEP: d.o.g (mol-%)	20	-	45	46	51
IEC (meq/g)	0,1	-		0,35	0,4

MP285: ETFE/PP-g-PHEA; (HEMA:MeOH: 30:70 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	32	45	68	89	96
IEC(meq/g)	n.b	1,1	1,5	2,15	2,2
PP: d.o.g (Gew-%)	26	50	64	70	75
IEC(meq/g)	n.b	1	n.b	2,1	2

MP287: ETFE/FEP-g-PMMA; (MMA:THF: 60:40 mol-%); 50kGy, T: 60°C

t (min)	120	210	280	304	378
ETFE: d.o.g (mol-%)	147	176	185	228	242
FEP: d.o.g (mol-%)	68	84	97	126	125

MP307: ETFE/FEP-g-PVAc; 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (mol-%)	240	255	320	355	357
FEP: d.o.g (mol-%)	19	43	50	57	62

MP310: ETFE-g-P(3-SPM:VAc); (3-SPM:VAc: 10:90 mol-%); 50kGy, T: 60°C

t (min)	70	130	204	314	314
ETFE: d.o.g (mol-%)	56	63	70	88	91
IEC (meq/g)	1,08	1,2	1,3	1,3	1,2

MP327: ETFE-g-P(3-SPM:VAc); (3-SPM:VAc: 4:96 mol-%); 50kGy, T: 60°C

t (min)	28	100	197	280	314
ETFE: d.o.g (mol-%)	220	234	243	254	275
IEC (meq/g)	0,82	1,48	1,45	1,62	1,48

MP330: ETFE-g-P(3-SPM:VAc); (3-SPM:VAc: 7:93 mol-%); 50kGy, T: 60°C

t (min)	95	154	204	300
ETFE: d.o.g (mol-%)	270	321	314	336
IEC (meq/g)	-	1,33	1,99	-

MP331: ETFE-g-P(3-SPM:VAc); (3-SPM:VAc: 12:88 mol-%); 50kGy, T: 60°C

t (min)	16	60	120	220	313
ETFE: d.o.g (mol-%)	34	41	48	57	61
IEC (meq/g)	0,2	0,36	0,52	1,02	0,8

MP	(GMA:MeOH)	T (°C)	t (min)	ETFE: d.o.g (Gew-%)	FEP: d.o.g (Gew-%)	PP: d.o.g (Gew-%)
340	(40:60)	50	300	44	15	76
344	(40:60)	70	300	273	100	190

MP352: ETFE-g-P(VBC); 50kGy, T: 60°C

t (h)	12	20	27	36	48
ETFE: d.o.g (Gew-%)	49	59	67	78	81
IEC(meq/g)	n.b	2	2,8	n.b	3,24

MP360: FEP-g-P(VBC); 50kGy, T: 60°C

t (h)	12	20	27	36	48
FEP: d.o.g (Gew-%)	12	14	19	19	24
IEC(meq/g)	n.b	n.b	1,0	n.b	1,8

MP363: ETFE/FEP-g-P(VBC-co-AN); 50kGy, T: 60°C

t (h)	12	20	27	36	48
ETFE: d.o.g (Gew-%)	130	187	189	246	255
IEC(meq/g)	2,1	2,5	n.b.	n.b.	2,6
FEP: d.o.g (Gew-%)	10	27	65	76	-
IEC(meq/g)	-	0,8	-	1,38	

MP365: ETFE/FEP-g-P(GMA-co-TEGDA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(TEGDA: 8mol-%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	76	130	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	4	6	13	19	22
IEC(meq/g)					

MP369: PP-g-P(GMA-co-TEGDA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(TEGDA: 8mol-%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	90	140	180	240
PP: d.o.g (Gew-%)	20	35	37	31	36

Wb355: ETFE/FEP-g-P(MSA-co-S); (MSA:S: 5:95 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	93	210	257	363	363
ETFE: d.o.g (Gew-%)	21	32	37	40	44
Anteil MSA (mol-%)	-	-	-	-	10
FEP: d.o.g (Gew-%)	18	24	25	28	32
Anteil MSA (mol-%)	-	-	-	-	8

MPP3₃: ETFE/FEP-g-P(MSA-co-MMA); (MSA:S: 50:50 mol%) 50kGy, T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
ETFE: d.o.g (Gew-%)	15	30	95	112	138
Anteil MSA (mol-%)	-	-	-	-	12
FEP: d.o.g (Gew-%)	-	-	6	11	13
Anteil MSA (mol-%)	-	-	-	-	10

MPV1₁: PP-g-P(GMA-co-MBAA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(MBAA: 2mol-%) 50kGy,
T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	325
PP: d.o.g (Gew-%)	47	65	89	156	173

MPV1₇: PP-g-P(GMA-co-MBAA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(MBAA: 5mol-%) 50kGy,
T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
PP: d.o.g (Gew-%)	38	157	245	287	308

MPV1₈: PP-g-P(GMA-co-MBAA); (GMA:MeOH: 60:40 mol%)(MBAA: 8mol-%) 50kGy,
T: 60°C

t (min)	60	120	180	240	300
PP: d.o.g (Gew-%)	48	96	100	121	148